ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

DREIZEHNTER BAND

MIT 40 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1894.

Inhalt des dreizehnten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 16. Januar 1894.

Seite

Bücherschau:

Heft 2.

Ausgegeben am 20. Februar 1894.

Referate:

Heft 3.

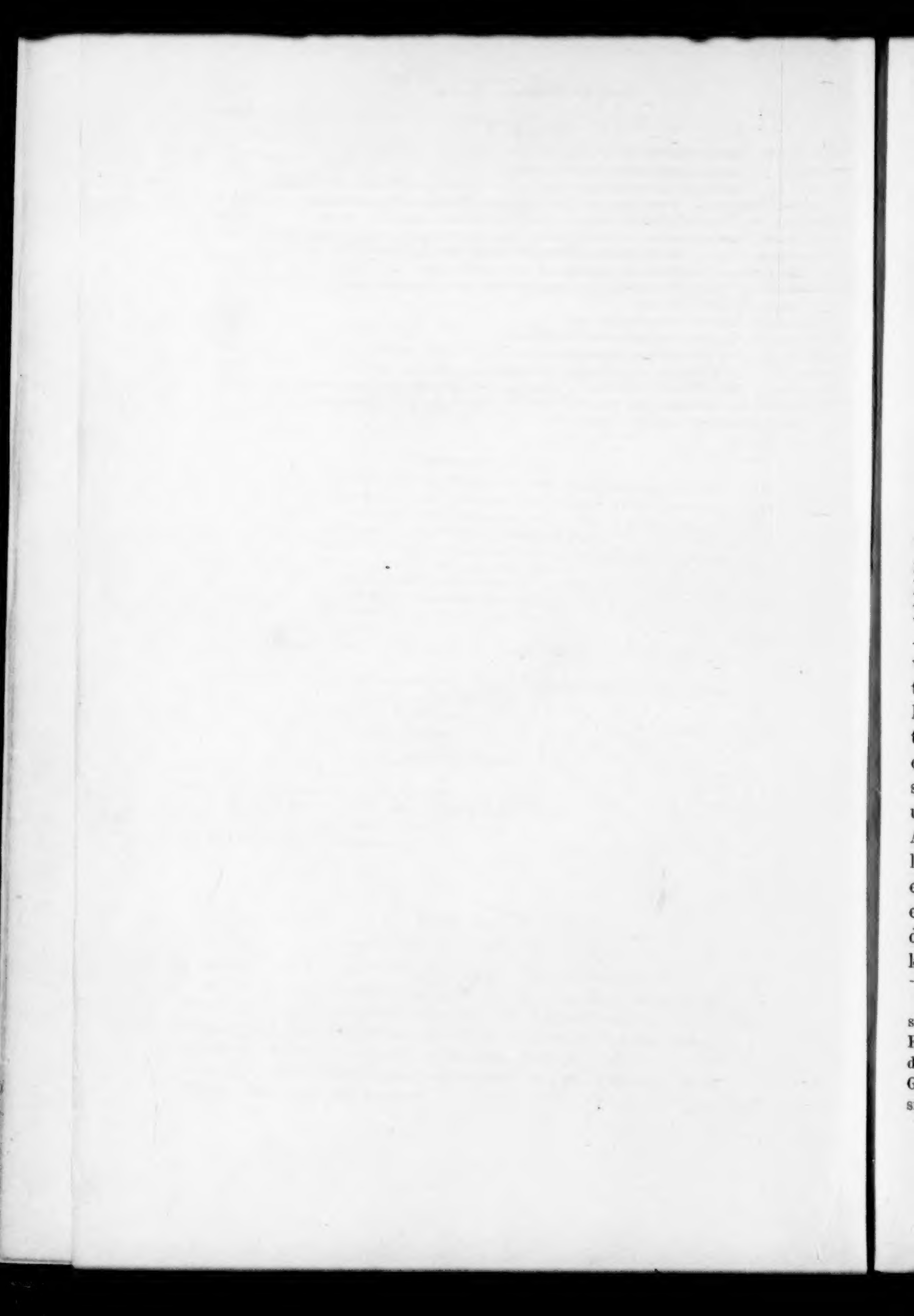
Ausgegeben am 6. April 1894.

Referate:

Bücherschau:

Heft 4.

Ausgegeben am 24. April 1894.



Über den Einfluss der chemischen Konstitution organischer Stoffe auf ihre Fähigkeit feste Lösungen zu bilden.

Nach Versuchen von **A. Ferratini** und **F. Garelli** [1])
mitgeteilt von **G. Ciamician**.

Bekanntlich haben die zu geringen Gefrierpunktserniedrigungen, die einige Körper in Benzollösung erzeugen, in van't Hoffs grundlegender Theorie der festen Lösungen eine allseitig befriedigende Erklärung gefunden. Nach dieser Theorie scheidet sich in solchen Fällen beim Erstarrungspunkt nicht das reine Lösungsmittel aus, sondern teilt sich die gelöste Substanz zwischen dem festwerdenden und dem flüssigbleibenden Lösungsmittel in einem Verhältnis, das wesentlich von der chemischen Natur der angewandten Stoffe abhängt. Van't Hoff konnte bei der Aufstellung seiner Theorie nur über wenige Beobachtungen verfügen, es waren damals nur die Versuche Beckmanns, Magnaninis und Paternò's bekannt, welche besonders die Gefrierpunktserniedrigungen des Phenols, Pyrrols, Thiophens, Pyridins und Piperidins in Benzollösung betrafen und zu abnorm hohen Molekulargewichten führten. Die genaue experimentelle Bestätigung der van't Hoff'schen Theorie erbrachte erst später A. van Bijlert, welcher zeigte, dass bei thiophenhaltigem Benzol und in Naphtalin gelöstem β-Naphtol die von der Theorie geforderte Ausscheidung einer festen Lösung in der That erfolgt, und dass im letzteren Falle sogar die von van't Hoff vorausgesehene Möglichkeit einer Gefrierpunktserhöhung eintritt, da das β-Naphtol sich mit dem erstarrenden Naphtalin zu einem höheren Prozentgehalt, als derjenige der ursprünglichen Lösung, ausscheidet. Nach allen diesen Versuchen konnte man zwar voraussehen, dass ein Auskrystallisieren von fester

[1]) A. Ferratini und F. Garelli: Sul comportamento dell' indolo e di alcuni suoi derivati rispetto alla legge di Raoult. Gazz. chim. XXII, vol. 2, pag. 245. — F. Garelli und A. Ferratini: Il fenantrene quale solvente nelle determinazioni dei pesi molecolari col metodo di Raoult: Gazz. chim. XXIII, vol 1, p. 442 und F. Garelli: Sul comportamento crioscopico di sostanze che hanno costituzione chimica simile a quella del solvente: Gazz. chim. XXIII, vol. 2, pag. 354.

Lösung nur dann erfolge, wenn Lösungsmittel und gelöste Substanz ähnliche Konstitution besitzen, doch waren die bisherigen Beobachtungen nicht hinreichend um dem Satze die nötige experimentelle Grundlage und Sicherheit zu verleihen; es war namentlich zu untersuchen, welcher Grad chemischer Ähnlichkeit erforderlich ist um die Erscheinung herbeizuführen. Dieser Aufgabe haben sich auf meine Veranlassung die Herren A. Ferratini und F. Garelli unterzogen und haben ein Versuchsmaterial zusammengetragen, aus welchem einige Schlüsse allgemeiner Gültigkeit abgeleitet werden können. In folgendem werde ich bemüht sein, die Ergebnisse ihrer Untersuchungen in Kürze zusammenzufassen.

Die Versuche erstrecken sich vorläufig nur auf cyklisch gebaute organische Stoffe und betreffen die Lösungsmittel: Benzol, Naphtalin, Phenanthren und Diphenyl.

Nach den bisherigen Beobachtungen geben zu geringe Gefrierpunktserniedrigungen infolge der Ausscheidung fester Lösung[1]):

in Benzol die Stoffe:

Thiophen, Pyrrol, Pyridin und ferner Pyrrolin (Dihydropyrrol) und Piperidin (Hexahydropyridin);

in Naphtalin die Stoffe:

Indol, Inden, Chinolin, Isochinolin und ferner Tetrahydrochinolin;

in Phenanthren die Stoffe:

Carbazol, Anthracen, Akridin und ferner Hydrocarbazol (Tetrahydrocarbazol);

in Diphenyl die Stoffe:

Dipyridyl und Tetrahydrodiphenyl.

Hierbei ist noch zu bemerken, dass in Benzollösung Indol, Inden und Chinolin normale Werte liefern; das gleiche gilt für Carbazol, Anthracen und Akridin, welche sowohl in Benzol- als auch in Naphtalinlösung normale Gefrierpunktserniedrigungen erzeugen; die Ausscheidung fester Lösung erfolgt für diese Substanzen erst in Phenanthren, und zwar geben die beiden erstgenannten Stoffe sogar eine Gefrierpunktserhöhung. Ebenso ist Dipyridyl normal in Benzol- und Naphtalinlösung und tritt die abnorme Depression nur in Diphenyllösung auf.

Dass die hier erwähnten Gefrierpunktsanomalien wirklich durch die Ausscheidung fester Lösung hervorgerufen werden, konnte in einigen Fällen und zwar beim Thiophen in Benzol (A. van Bijlert), beim Indol in Naphtalin (Ferratini und Garelli) und beim Carbazol in

[1]) Die Substitutionsabkömmlinge der hier erwähnten Körper sind vorläufig fortgelassen und komme ich weiter unten besonders darauf zurück.

Phenanthren (Garelli) durch den direkten Versuch ermittelt werden, für die anderen Stoffpaare kann dieses aber ebenfalls als zweifellos angenommen werden.

Aus obiger Zusammenstellung geht zunächst hervor, dass der additionell aufgenommene Wasserstoff, soweit dadurch die cyklische Struktur der ursprünglichen Verbindung nicht aufgehoben wird, auf das kryoskopische Verhalten der in Frage kommenden Stoffe ohne Einfluss ist; es haben, wie man sieht, z. B. Pyrrol und Pyrrolin, Pyridin und Piperidin, Chinolin und Tetrahydrochinolin, Benzol bzw. Naphtalin als Lösungsmittel gegenüber dasselbe Verhalten. Anders gestaltet sich jedoch die Sache, wenn der Unterschied auch eines einzigen Wasserstoffatompaares die cyklische Struktur einer Verbindung aufhebt, dann hört ebenso wie die chemische auch die kryoskopische Analogie auf. Dieses zeigt am besten das Verhalten des Carbazols und Anthracens und des Diphenylamins und Stilbens: erstere sind anormal in Phenanthren, letztere geben hingegen die richtigen Gefrierpunktserniedrigungen in diesem Kohlenwasserstoff. Ein Blick auf die Strukturformeln dieser Stoffe lässt die Ursache des verschiedenen Verhaltens sofort erkennen:

$$\begin{array}{c} C_6H_4 - C_6H_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH{=}CH \end{array}$$

Phenanthren

$$\begin{array}{c} C_6H_4 - C_6H_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$$

Carbazol

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH{=}CH \end{array}$$

Stilben

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$$

Diphenylamin

Für die Bildung fester Lösungen ist ferner der chemische Charakter der Verbindung ohne Belang, denn es sind gewiss z. B. Pyrrol und Pyrrolin zwei funktionell grundverschiedene Körper, während andererseits z. B. Stilben und Phenanthren einander in ihrem chemischen Charakter als aromatische Kohlenwasserstoffe viel näher stehen, und doch tritt nur bei den ersteren eine abnorme Gefrierpunktserniedrigung auf. Das im gleichen Sinne kryoskopisch abnorme Verhalten der organischen Säuren in Benzollösung beruht bekanntlich nicht auf der Bildung fester Lösung, sondern auf dem ungenügenden dissociierenden Vermögen der aromatischen Kohlenwasserstoffe (auch Naphtalin und Phenanthren); für die Säuren findet man dementsprechend zu grosse Molekulargewichte in Benzollösung auch bei Anwendung der Siedemethode.

Die Ausscheidung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel wird, wie man sieht, durch einen besonderen Grad konstitutioneller Verwandt-

schaft bedingt, den man nach den bisherigen Beobachtungen etwa folgendermassen ausdrücken könnte: Organische, cyklisch gleichartig gebaute Grundstoffe[1]) gleicher Ordnung[2]), ohne Unterschied, ob sie additionelle Wasserstoffe enthalten oder nicht, scheiden, wenn sie im geschmolzenen Zustande vermischt zum Erstarren gebracht werden, feste Lösung aus.

Dieser Satz hat durch Herrn Garelli sofort eine interessante praktische Anwendung gefunden. Bekanntlich ist in der letzten Zeit die seit langem als wahrscheinlich geltende Konstitutionsformel des Nikotins mit Recht angezweifelt worden. Man glaubte dieses Alkaloid als ein sechsfach hydriertes Dipyridyl auffassen zu sollen, während vor kurzem A. Pinner und Wolffenstein und andererseits auch F. Blau zeigten, dass dies sehr unwahrscheinlich, ja dass im Nikotin überhaupt nur eine einzige Pyridingruppe vorhanden sei. Wenn nun das Nikotin sich von einem Dipyridyl, gleichgültig welchem,

$$C_5H_4N - C_5H_4N,$$

ableiten sollte, so müsste es als hydriertes Dipyridyl in Diphenyl,

$$C_6H_5 - C_6H_5,$$

eine zu geringe Gefrierpunktserniedrigung zeigen; Nikotin giebt hingegen in Diphenyllösung normale Werte, wodurch die Ansichten Pinners und Blaus bekräftigt werden.

Nach dem gesagten könnte man fast glauben, als ob die bestimmende Ursache der Entstehung einer festen Lösung in der gleichartigen Form der Molekeln der dabei beteiligten Stoffe zu suchen wäre; diese verlockende Hypothese bedarf jedoch noch zu sehr der experimentellen Stütze, als dass sie schon jetzt, selbst auch nur mit Vorbehalt, zum Ausdruck gebracht werden könnte.

Die einfachen Regelmässigkeiten, deren man beim Studium des kryoskopischen Verhaltens cyklischer Grundstoffe begegnet, hören in der Regel auf, wenn man zu ihren Substitutionsprodukten übergeht. Wenn man bei Stoffpaaren, welche beim Erstarren feste Lösung ausscheiden, in dem einen der beiden Stoffe ein wasserstoff-substituierendes Radikal

---

[1]) Es sind so gemeint die Grundverbindungen ohne substituierende Radikale und ohne Seitenketten.

[2]) Man könnte die organischen cyklischen Grundstoffe unterscheiden in solche erster Ordnung, wie: Benzol, Pyrrol, Thiophen, Pyridin etc.; in solche zweiter Ordnung, wie Naphtalin, Indol, Inden, Chinolin und Isochinolin; in solche dritter Ordnung, wie: Phenanthren, Anthracen, Carbazol, Akridin etc. Nach dieser Bezeichnung sind natürlich Diphenyl und Dipyridyl cyklische Grundstoffe gleicher Ordnung.

einführt, so wird meistens das kryoskopische Verhalten der Lösung ein anderes und hängt die Veränderung nicht nur von der Natur des eingetretenen Verbindungsrestes, sondern auch von dessen Stellung in der Molekel wesentlich ab. So geben z. B. *n*-Methylpyrrol und *n*-Methylcarbazol, ersteres in Benzollösung, letzteres in Phenanthren, normale Gefrierpunktserniedrigungen, ebenso ist das α-Methylindol in Naphtalinlösung fast normal; β-Methylindol (Skatol) und α-β-Dimethylindol geben hingegen in demselben Lösungsmittel zu geringe Depressionen. — Phenole scheinen in den dazu gehörigen Grundkohlenwasserstoffen immer abnorme Depressionen zu verursachen, wie z. B. das gewöhnliche Phenol in Benzol und die beiden Naphtole[1]) in Naphtalin; die Phenoläther werden wieder normal. Ähnliches gilt von den Amidoderivaten; nach Paternò beträgt die durch Anilin in Benzol verursachte Depression 46° und Garelli fand, dass α- und β-Naphtylamin in Naphtalinlösung entschieden abnorme Werte liefern; ähnlich verhält sich, ebenfalls nach Garelli, das Benzidin (Diamidodiphenyl) in Diphenyllösung. α-Nitronaphtalin ist normal, β-Chlornaphtalin zeigt in Naphtalinlösung eine geringe aber deutliche Abweichung.

Einfache Gesetzmässigkeiten lassen sich, wie man sieht, in dem bisher vorliegenden Beobachtungsmateriale nicht erkennen, und muss man daher die Ergebnisse der weiteren Forschung abwarten; es sieht so aus, als ob die einen Radikale mehr, die andern weniger, auf die Gestalt der ursprünglichen Molekel verändernd wirken und dementsprechend das kryoskopische Verhalten des neuen Derivates bedingen würden. — Die Sache wird zuweilen noch verwickelter, da in einigen Fällen die zu geringen Depressionen nicht allein durch die Ausscheidung fester Lösung, sondern auch durch unvollständige Dissociation molekularer Aggregate verursacht wird. Bei manchen Phenolen in Kohlenwasserstofflösung kann dies mit Sicherheit angenommen werden. Das gewöhnliche Phenol und das Resorcin geben in Benzollösung auch bei Anwendung der Siedemethode abnorm hohe Molekulargewichte, doch sind die Abweichungen, beim Phenol, geringer als bei der Gefrierpunktsmethode; offenbar wird im letzteren Falle die abnorme Depression durch beide Ursachen hervorgerufen.

Auf die Grösse der abnormen Erniedrigungen scheint ferner, ausser den schon in Betracht gezogenen Umständen, auch der Schmelzpunktsunterschied zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz von Einfluss zu sein.

---

[1]) β-Naphtol giebt in Naphtalin sogar eine Gefrierpunktserhöhung und scheidet sich dabei, wie A. van Bijlert experimentell bewiesen hat, feste Lösung aus.

Die Theorie der festen Lösungen ist, besonders nach den Untersuchungen Küsters[1]), so enge mit jener des Isomorphismus verknüpft, dass bei den vorliegenden Studien die Frage nach der krystallinischen Struktur der in Betracht gezogenen Stoffe nicht ausser acht gelassen werden durfte. Die krystallographischen Bestimmungen dieser letzteren bietet aber in praktischer Hinsicht mitunter solche Schwierigkeiten, dass daran das so oft bewährte experimentelle Geschick meines Freundes, des Herrn Professor G. B. Negri in Genua, fast gescheitert wäre. Ich zweifle jedoch nicht, dass bei Fortsetzung dieser Versuche interessante Resultate zu gewärtigen sind.

Die ausführliche Beschreibung der krystallographischen Bestimmungen ist in der schon erwähnten Abhandlung des Herrn Garelli nachzulesen, ich begnüge mich hier die wichtigsten Resultate der Messungen des Herrn Professor G. B. Negri wiederzugeben.

Auf meine Veranlassung hat er zunächst die krystallographischen Beziehungen, welche zwischen Phenanthren, Anthracen und Carbazol bestehen sollten, näher untersucht; für die beiden ersteren konnte die vorausgesehene Übereinstimmung einiger krystallographischen Konstanten nachgewiesen werden, die noch viel wichtigere Untersuchung des Carbazol liess sich bisher leider wegen der Schwierigkeit, messbare Krystalle zu erhalten, nicht ausführen.

Für das Anthracen fand Negri[2]):

Monoklines System mit den Konstanten:

$$a:b:c = 1{\cdot}4186:1:1{\cdot}8886 \text{ und } \beta = 55^{0}.41'$$

Das Phenanthren konnte nur am Mikroskop unvollständig gemessen werden, es ergab sich jedoch ebenfalls:

Monoklines System mit den Konstanten:

$$a:b = 1{\cdot}409:1.$$

Die Lage der optischen Axen ist in beiden Substanzen dieselbe, d. h. die Ebene der optischen Axen ist parallel zu (010), mit geneigter Dispersion.

Vollständigere Resultate ergab hingegen die krystallographische Untersuchung des Naphtalins, α-Naphtol und β-Naphtol, bei welchen Stoffen, nach ihrem kryoskopischen Verhalten, ebenfalls Isomorphismus zu erwarten stand.

---

[1]) Siehe diese Zeitschr. 8, 585.

[2]) Indem er die früheren Angaben von Kokscharoff, Rammelsberg und Groth einer Revision unterzog.

Zwischen β-Naphtol und Naphtalin ergaben sich zunächst die Beziehungen:

	Naphtalin		β-Naphtol	
	Groth	Negri	Liweh	Groth
$a:b$	1·3951 : 1	1·3777 : 1	1·3726 : 1	1·3688 : 1
β	56°·31′	57°·11′	59°·54′	60°·08′
110 : 001	68·55	69·15	71·09	71·17
110 : $\bar{1}$10	81·22	81·32	80·12	80·13
001 : $\bar{1}$01	62·59 (ber.)	63·36 (ber.)	65 (ca.)[1]	—

Beide Körper krystallisieren im monoklinen System, die Krystalle haben denselben Habitus und ist bei beiden die Lage der Ebene der optischen Axen (010) die gleiche; ebenfalls beobachtet man in beiden Fällen den Austritt einer optischen Axe durch (001).

Ähnliches gilt für die krystallographischen Beziehungen zwischen Naphtalin und α-Naphtol:

	Naphtalin		α-Naphtol		
	Negri	Groth	Negri		
Winkel			Grenzwerte	Mittelwerte	n
001 : $\bar{2}$01	94°·15′	94°·20′	92°·24′—92°·37′	92°·31′	4
001 : $\bar{1}$01	63°·36′	62°·59′[2]	62°·51′—64°·17′	63°·11′	8
$\bar{1}$01 : $\bar{2}$01	30°·39′	31°·21′		29°·42′	1
[100 : 001] : [120 : 001][3]	109°·57′	109°·18′	106°—111°	108°·02′	6

Auch das α-Naphtol krystallisiert monoklin und haben seine Krystalle die Lage der Ebene der optischen Axen parallel zu (010); am Konoskop sind durch 001 beide optische Axen sichtbar.

Nach dieser kurz gefassten Schilderung der wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen A. Ferratinis und F. Garellis lasse ich als Beleg für die entwickelten Ansichten das experimentelle Zahlenmaterial in ausführlicher Wiedergabe folgen.

In Benzollösung wurden die nachstehenden Substanzen bestimmt:

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht		Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht	
Chlorbenzol C_6H_5Cl = 112·5.				Brombenzol C_6H_5Br = 157.			
		$T=49°$	$T=53°$				
0·7201	0·325°	108·5	117·4	1·3280	0·46°	141·5	151
2·2100	0·980	110·4	119·5	3·0543	1·04	144·0	155

[1]) Mittelwert zweier von Liweh angegebenen Winkel.

[2]) Dieser und die folgenden Werte sind aus den Konstanten Groths berechnet.

[3]) Am Mikroskop gemessen.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht	
Benzonitril, $C_6H_5.CN = 103$.			
1·2840	0·64°	98·3	106
2·6380	1·27	102·0	110
Pyrrolin, $C_4H_7N = 69$.			
0·7480	0·465	79·0	85·2
1·8205	1·140	78·2	84·7
3·5018	2·170	79·1	85·5
5·3855	3·290	80·2	86·7
Indol, $C_8H_7N = 117$. $T = 49°$			
0·5335	0·230	113	
1·1146	0·480	114	
1·9671	0·835	115	
3·2379	1·335	118	
4·6789	1·870	122	
6·3612	2·465	126	
8·3870	3·145	130	
10·2138	3·730	134	
12·5529	4·425	139	
α-Methylindol, $C_9H_9N = 131$.			
0·8919	0·350	124	
1·5215	0·590	126	

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
β-Methylindol.		
0·7678	0·305°	123
1·5788	0·610	126
Inden, $C_9H_9 = 116$.		
0·5470	0·245	109
1·3561	0·600	110·7
2·0890	0·920	111·2
3·5691	1·555	113·1
5·2208	2·245	113·9
7·5132	3·195	115·2
Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N = 133$.		
1·1693	0·460	125
2·3822	0·925	126
Akridin, $C_{13}H_9N = 179$.		
1·5743	0·435	179
Dipyridyl $C_{10}H_8N_2 = 156$.		
0·9794	0·315	152

Es wurden ferner nach der Beckmannschen Siedemethode in Benzollösung die folgenden Bestimmungen gemacht, die von Herrn G. Baroni herrühren [1]):

Konzentration	Erhöhung		Molekulargewicht	
	beob.	korrig.	beob.	korrig.
Phenol, $C_6H_6O = 94$.				
1·437	0·352°	0·356°	108·9	107·7
2·554	0·632	0·622	107·8	109·6
4·709	1·141	1·119	110·1	112.3
Resorcin, $C_6H_6O_2 = 110$.				
1·255	0·222°	0·270°	150·9	124·1
2·575	0·450	0·517	152·7	132·9
3·848	0·542	0·642	189·5	160·0

Für das Phenol in Benzollösung fand Beckmann [2]) nach der Gefrierpunktsmethode bei nahezu denselben Konzentrationen wesentlich höhere Molekulargewichte:

Konzentration:	0·337	1·199	2·481	3·970
Molekulargewicht:	144	153	161	168

In Naphtalinlösung wurden untersucht die Substanzen:

---

[1]) Gazz. chim. 23, II, 288.

[2]) Diese Zeitschr. 2, 728.

β-Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$ = 162·5.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0·5812	0·220°	184·9
1·2502	0·475	184·3
2·3827	0·900	185·3
3·2151	1·200	187·5

β-Naphtylamin, $C_{10}H_7NH_2$ = 143.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0·8432	0·190	310
1·8814	0·405	325
3·4908	0·730	334

α-Naphtylamin, $C_{10}H_7NH_2$ = 143.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
1·0091	0·460	153
2·4968	1·105	158
4·0484	1·760	161
5·7873	2·510	161
10·7600	4·400	164

α-Nitronaphtalin $C_{10}H_7NO_2$ = 173.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0·9176	0·370	173·5
2·1120	0·850	174·0

α-Naphtol $C_{10}H_7OH$ = 144[1]).

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0·3294	0·120	192
0·3633	0·135	189
0·8897	0·335	185
1·9648	0·780	176
3·6440	1·450	175
4·9780	1·985	175
6·3136	2·485	177
7·7838	2·995	181
10·4754	3·975	184

Arom. Tetrahydro-α-Naphtol, $C_{10}H_{12}O$ = 148.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
1·0315	0·450	160
2·2803	1·000	160
4·0492	1·740	163

Indol, C_8H_7N = 117.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0·2877	0·095	211
0·5574	0·200	195
0·8981	0·325	193
1·1716	0·430	190
1·5270	0·580	185
2·3355	0·900	181
3·4529	1·340	180
5·0413	1·950	181
7·4394	2·850	182

α-Methylindol, C_9H_9N = 131.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0·4656	0·240	135
1·0080	0·505	139
1·5334	0·755	142
2·9027	1·430	142
4·9980	2·420	144
6·3796	3·065	145
7·9074	3·735	148

β-Methylindol, C_9H_9N = 131.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0·2085	0·065	222
0·5099	0·165	216
1·5970	0·560	199
2·7560	0·980	196
4·0761	1·460	195
5·2131	1·875	194

αβ-Dimethylindol, $C_{10}H_{11}N$ = 145.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0·4330	0·185	164
0·5358	0·225	166
1·1930	0·495	168
2·7433	1·130	170
4·2800	1·720	174

Inden, C_9H_8 = 116.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0·3133	0·135	162
0·6099	0·270	158
1·4058	0·635	155
2·3672	1·080	153
3·6366	1·715	148
4·9458	2·370	147
7·5825	3·690	144
8·7994	4·410	140

Chinolin, C_9H_7N = 129.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0·5122	0·235	152·5
0·9556	0·425	157
1·2026	0·560	150
3·1350	1·430	153
4·8012	2·180	154

Isochinolin, C_9H_7N = 129.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
1·1981	0·440	191
2·4016	0·850	197
3·5708	1·240	201
3·5388	1·920	202

Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$ = 133.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0·5275	0·240	154
0·5300	0·240	154·6
1·0443	0·480	152·3
2·4580	0·990	158·7

[1]) β-Naphtol giebt in Naphtalinlösung eine Gefrierpunktserhöhung: für die Konzentration: 0·3206 fanden Ferratini und Garelli eine Erhöhung von 0·16°.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
Dihydronaphtalin[1], $C_{10}H_{10} = 130$.		
11·37	3·73°	213
18·52	7·40	175
31·84	11·94	187
Carbazol, $C_{12}H_{9}N = 167$.		
0·8065	0·325	173
1·9402	0·780	174
Tetrahydrocarbazol, $C_{12}H_{13}N = 171$.		
0·8233	0·345	169·5
1·7930	0·720	174
2·5802	1·010	178
Akridin, $C_{13}H_{9}N = 179$.		
1·6368	0·630	182
Dipyridyl, $C_{10}H_{8}N_{2} = 156$.		
1·0019	0·460	153
1·9823	0·900	154

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
Resorcin, $C_{6}H_{6}O_{2} = 110$.		
1.4100	0·750°	131
2·0210	1·020	138·7
Benzoësäure, $C_{6}H_{6}O_{2} = 122$.		
0·5033	0·190	185
1·0640	0·360	206
1·2886	0·410	220
1·5458	0.460	235
2·3527	0·690	238
3·5560	1·030	241
4·9605	1·4 0	241
7·4140	2·150	241·8
8·6180	2·510	241
11·1100	3·240	240
α-Indolkarbonsäure, $C_{9}H_{7}NO_{2} = 161$.		
0·5800	0·135	300
1·4244	0·310	321·6
2·5810	0·535	337
3·2800	0·660	348

Zur Untersuchung des kryoskopischen Verhaltens organischer Substanzen in Phenanthren musste erst die Molekulardepression dieses letzteren ermittelt werden. Da die latente Schmelzwärme des Phenanthrens nicht bekannt ist, wurde die Depressionskonstante empirisch bestimmt und der Mittelwert 120 als solche angenommen. Die mit dieser Zahl berechneten Molekulargewichte solcher Körper, die voraussichtlich in Phenanthren eine normale Gefrierpunktserniedrigung geben mussten, stimmen mit den theoretischen Werten ziemlich gut überein. Die Konstante wurde aus den beobachteten Molekulardepressionen bei Anwendung von Naphtalin, Diphenylamin, Thymol, Stilben und Methylcarbazol abgeleitet.

Naphtalin, $C_{10}H_{8} = 128$.		
1·0888	1·010°	129
2·2468	2·120	127
3·4270	3·240	127
Diphenylamin, $C_{12}H_{11}N = 169$.		
1·1257	0·810	167
2·3927	1·720	167
4·9586	3·520	169
Thymol, $C_{10}H_{14}O = 150$.		
1·0045	0·820	147
3·3031	2·600	152
5·4334	4·130	157

Stilben, $C_{14}H_{12} = 180$.		
1·1230	0·780°	173
2·8393	1·930	176·5
3·9008	2·620	179
n-Methylcarbazol, $C_{13}H_{11}N = 181$.		
1·2484	0·860	174
2·6970	1·800	179
4·2876	2·820	182
Carbazol, $C_{12}H_{9}N$.		
0·3614	0·56	Gefrierpunktserhöhung!
1·0859	1·90	
1·4734	2·51	

[1]) Berechnet nach den Messungen Küsters, diese Zeitschr. 8, 594.

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht	Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
Tetrahydrocarbazol, $C_{12}H_{13}N$.			Benzoësäure, $C_7H_6O_2$ = 122.		
1·0294	0·03	Gefrierpunkts-	1·2284	0·820	180
1·8730	0·06	erhöhung!	3·8325	2·270	202
Anthracen, $C_{14}H_{10}$.			Akridin, $C_{13}H_9N$ = 179.		
0·9373	0·62	Gefrierpunkts-	1·8518	1·090	205·7
2·1965	1·56	erhöhung!	3·5129	2·000	210·0
3·3495	2·54		5·3787	3·050	211·0

Die Bestimmungen in Phenanthren lassen sich viel besser als in Naphtalin ausführen, da ersteres nicht so leicht sublimiert und eine sehr hohe Depressionskonstante besitzt, die schon bei geringen Konzentrationen grosse Erniedrigungswerte bewirkt. Die Beobachtungsfehler kommen daher beim Arbeiten in Phenanthrenlösung weniger zur Geltung. Die einzige Schwierigkeit, die sich gegenwärtig einer allgemeinen Verwendung dieses Kohlenwasserstoffs bei kryoskopischen Bestimmungen entgegensetzt, ist seine etwas langwierige Reindarstellung, da im Handel kein chemisch reines Phenanthren zu haben ist. Zur Ausführung der oben mitgeteilten Versuche wurden, nach dem Verfahren von Wense[1]) und Hayduck[2]), aus ca. 2 Kilo des Handelspräparats 200 gr ganz reines Phenanthren dargestellt. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 96°·25. — Es wäre wünschenswert, dass die Fabrikanten wissenschaftlicher chemischer Präparate reines Phenanthren in den Handel brächten.

In Diphenyl wurden schliesslich noch die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht	Konzentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
Tetrahydrodiphenyl, $C_{12}H_{14}$ = 158.			γ-Dipyridyl, $C_{10}H_8N_2$ = 156.		
1·2111	0·51	190	0·8720	0·14°	498
2·5010	1·06	188	2·4140	0·34	568
3·8820	1·66	187	3·4920	0·43	649
4·3735	1·88	186	5·3300	0·56	761
5·2334	2·20	190	Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2$ = 162.		
Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2$ = 184.			0·7730	0·375	164·9
1·4040	0·60	188	2·1040	1·040	161·8
2·8180	1·15	196	4·9064	2·410	162·8

Wie oben erwähnt wurde, konnte in einigen Fällen die Ausscheidung fester Lösung beim Erstarren des flüssigen Gemenges experimentell nachgewiesen werden. Derartige Versuche sind von A. van Bijlert[3])

[1]) Berichte **19**, 761.
[2]) Lieb. Ann. **167**, 179.
[3]) Siehe diese Zeitschr. **8**, 343.

beim Thiophen in Benzol und beim β-Naphtol in Naphtalin ausgeführt worden. Die Herren Garelli und Ferratini[1]) konnten in ähnlicher Weise die Bildung fester Lösungen beim Indol in Naphtalin und beim Carbazol in Phenanthren feststellen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Menge gelöste Substanz, welche beim Erstarren von dem festwerdenden Lösungsmittel mechanisch mitgerissen wird, bei solchen Körpern ermittelt, welche eine normale Gefrierpunktserniedrigung in den betreffenden Lösungsmitteln bewirken; unter denselben Umständen ergab sich dann, dass bei Verbindungen, welche mit dem Lösungsmittel konstitutionell verwandt sind, die Krystallausscheidungen viel mehr als im ersten Falle von den betreffenden Substanzen enthalten. Die Bestimmungen sind mit Hilfe eines Apparates ausgeführt worden, welcher wesentlich dem schon von Küster[2]) bei seinen Untersuchungen über isomorphe Gemische benutzten entsprach.

Die dabei erhaltenen Zahlenwerte sind im folgenden zusammengestellt:

Gelöste Substanz	Prozentgehalt der ursprünglichen Lösung	Prozentgehalt der ausgeschiedenen Krystalle
in Naphtalinlösung:		
Anilin	10·70	3·52
α-Methylindol	7·63	3·96
	7·91	5·00
	8·10	5·35
Indol	7·57	7·07
	7·90	7·49
	8·02	7·82
Benzoësäure	10·00	3·18 4·18
in Phenanthrenlösung:		
Diphenylamin	7·50	5·39
Carbazol	7·50	11·42

Diese Bestimmungen können begreiflicherweise keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen, sie beweisen aber in unzweideutiger Weise, dass beim Indol in Naphtalinlösung und beim Carbazol in Phenanthrenlösung eine Ausscheidung fester Lösung beim Erstarren erfolgt. — Benzoësäure scheidet sich hingegen, trotz der abnormen Gefrierpunktsernie-

[1]) Gazz. chim. Ital. annata XXII, vol. 2, p. 260, e XXIII vol. 1, p. 448.
[2]) Diese Zeitschr. 8, 585.

drigung, die sie in Naphtalinlösung bewirkt, nicht mit dem Lösungsmittel aus. In allen Fällen, in welchen die zu geringen Gefrierpunktserniedrigungen ausschliesslich durch das Zusammenkrystallisieren der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel bedingt werden, sind die molekularen Depressionen von der Konzentration fast unabhängig, während man sonst ein rasches Abnehmen der ersteren bei steigender Konzentration beobachtet. Dieses findet bei allen organischen Säuren in Kohlenwasserstofflösungen statt und hat Paternò[1]) schon vor dem Erscheinen der van't Hoffschen Abhandlung auf den charakteristischen Unterschied zwischen dem kryoskopischen Verhalten des Pyrrols und des Thiophens und dem der organischen Säuren in Benzollösung aufmerksam gemacht. Er konnte sogar aus dem normalen Verhalten der Dehydracetsäure schliessen, dass dieser Körper keine Karboxylgruppe enthalte.

Für die in der Einleitung erörterten Fragen ist ein weiteres, eingehenderes Studium des kryoskopischen Verhaltens vieler organischer Körper notwendig und werde ich daher die entsprechenden Versuche in meinem Laboratorium weiterführen lassen. Es wird namentlich von Interesse sein festzustellen, inwiefern auf die Bildung fester Lösungen die Gegenwart von doppelten Bindungen und die geometrischen Isomerien der dabei beteiligten Stoffe von Einfluss sind.

---

[1]) Gazz. chim. **19**, 671 u. f.

Bologna, Oktober 1893.

Studien über Dampfspannkraftsmessungen.

Erste Abteilung.

Von

Georg W. A. Kahlbaum.

Die folgende Mitteilung bildet einen Auszug aus der unter gleichem Titel gemeinsam mit Paul Schröter veröffentlichten Arbeit[1]). Es soll in folgendem alles, was sich auf Apparate und Beobachtungsmethoden bezieht, soweit das nicht für die theoretischen Auseinandersetzungen durchaus notwendig ist, fortgelassen werden, und nachdem einleitend die Gründe, die zu der Arbeit führten, besprochen wurden, sollen allein in äusserster Kürze die Resultate der Beobachtungen mitgeteilt werden. In Bezug auf die Einzelheiten der Untersuchung, auf deren Mitteilung in der Originalarbeit ein breiter Raum verwendet ist, muss, wie für alles andere, auf diese verwiesen werden.

Zwei Methoden gestatten es, die Spannkraft des Dampfes einer Flüssigkeit zu messen, die statische und die dynamische. Ob diese beiden Methoden übereinstimmende oder voneinander abweichende Resultate ergeben, ist seit langem fraglich und ist neuerer Zeit wieder durch Arbeiten des Verfassers[2]) zur Diskussion gebracht.

Die dynamischen Bestimmungen der Tension der fetten Säuren $C_1 - C_5$ durch den Verfasser zeigten so wesentliche und dabei so auffallend regelmässige Abweichungen von den älteren statischen Bestimmungen Landolts, wie das die folgende Tabelle 1 zeigt,

---

[1]) Studien über Dampfspannkraftsmessungen. In Gemeinschaft mit Paul Schröter und anderen Mitarbeitern von Georg W. A. Kahlbaum. Basel, Benno Schwabes Verlag 1893.

[2]) Siedetemperaturen und Druck in ihren Wechselbeziehungen. Studien und Vorarbeiten von Georg W. A. Kahlbaum. Leipzig, J. A. Barth 1885.

Tabelle 1.

Druck in mm	Ameisensäure			Propionsäure			Normalbuttersäure			Isovaleriansäure		
	Kahlbaum	Landolt	Diff.	Kahlbaum	Landolt	Diff.	Kahlbaum	Landolt	Diff.	Kahlbaum	Landolt	Diff.
10	—	—	—	—	24·1	—	—	28·9	—	71·8	34·7	37.1
15	—	—	—	—	34·0	—	68·7	40·8	27·9	78·5	46·8	31·7
20	19·9	11·6	8·3	55·4	41·1	14·3	73·0	49·3	23·7	83·7	56·0	27.6
25	22·0	15·7	6·3	59·0	46·5	12·5	76·9	55·8	21·1	88·4	63·2	25·2
30	23·7	19.2	4·5	62·8	51·0	11·8	80·5	61·3	19·2	91·6	69·1	22·5
35	25·6	22·1	3·5	65·7	55·0	10.7	83·2	66·5	16·7	94·6	73·6	21·0
40	27·3	24·7	2·6	68·0	58·3	9·7	85·9	70·0	15·9	97·0	78·2	18·8
45	29·1	27·2	1·9	70·0	61·4	8·6	87·8	73·5	14·3	99·8	82·0	17·8
50	30·7	29·3	1·4	71·6	64·2	7.4	90.3	76·7	13·6	100·7	85·9	14·8

dass es geboten schien, nach einer Erklärung der Differenz zu suchen, und nicht erlaubt schien, sich an dem einfachen Ablehnen der einen Resultate genügen zu lassen; denn einmal wachsen die Differenzen bei der gleichen Säure mit der Abnahme des Druckes und ebenso wachsen sie bei verschiedenen Säuren sowohl bei gleichen Drucken als bei gleichen Temperaturen mit dem Kohlenstoffgehalt derselben. Tabelle 2 giebt ein Bild der Bewegung.

Tabelle 2.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Druck	20 mm	20 mm	20 mm	20 mm	20 mm
Temperatur .	11·6	21.3	41·1	49·3	56·0
Differenz . . .	8·3	9·8	14·3	23·7	27·6
Druck	50	50	50	50	50
Temperatur .	29·3	43·2	64·2	76·7	85·9
Differenz . . .	1·4	4·7	7·4	13·6	14·8
			Temperatur 34°		
Differenz der Methoden	1·1	6·8	17·6	30·0	36·2

Eine theoretische Begründung der Differenzen liesse sich folgendermassen geben: Bei den Beobachtungen nach der einen, der statischen Methode muss nur für an der Oberfläche befindliche Molekeln die Kohäsion beim Verdampfen gelöst werden, dieselbe kann da nur einen Teilwert haben. Dagegen muss dem Wesen der dynamischen Methode entsprechend bei Anwendung derselben die Kohäsion für alle, auch für die im Inneren der Flüssigkeit befindlichen Molekeln gelöst werden und wird daher hierbei die Kohäsion auch ihrem Vollwert nach zur Geltung kommen. Auf diesem Unterschiede des Vorganges bei den beiden Methoden lässt sich ohne Zweifel die gefundene Differenz sehr wohl

erklären, wie sich denn auch früher schon eine Anzahl von Forschern für die Notwendigkeit derselben ausgesprochen hat und selbst Regnault, der nicht ganz dieser Anschauung zustimmen kann, erklärt: Théoriquement les deux méthodes présentent une différence essentielle.

Zu gunsten einer Übereinstimmung der Resultate beider Methoden laut gewordene Stimmen hatten den allein richtigen Weg, die Unrichtigkeit der gegebenen Zahlen experimentell nachzuweisen, einzuschlagen versäumt und es ebenso unterlassen eine bündige Erklärung für die Differenz und ihre besonders schwerwiegende regelmässige Bewegung zu geben, demnach erschien eine Bearbeitung der Frage von Grund aus durchaus notwendig.

Die Frage zu endgültiger Lösung zu bringen war nur auf einem Wege möglich. Einmal mussten für solche Stoffe, deren statisch bestimmte Tensionen als durchaus feststehend angesehen werden konnten, die Spannkräfte dynamisch bestimmt werden, und zweitens mussten die Tensionsbestimmungen der fetten Säuren genau in der gleichen Weise, wie das durch Herrn Landolt geschehen, noch einmal wiederholt werden. Der Ausfall der Antwort ergab dann den Weg, auf dem weiter fortgeschritten werden musste.

Nur die Tensionen zweier Stoffe, des Wassers und des Quecksilbers, können den oben angedeuteten Ansprüchen an Genauigkeit genügen, so wendeten wir uns auch diesen zunächst zu.

Wasser.

Die Versuche wurden in Glaskolben mit Rückflusskühler angestellt, die Temperatur des Dampfes (T. Dampf) sowie des Wassers (T. aq.) gemessen, die Drucke an dem in $^1/_1$ mm geteilten Barometerrohr direkt abgelesen. Folgende Tabelle, in der allen Korrektionen schon Rechnung getragen, bringt die Resultate von drei Beobachtungsreihen.

Tabelle 3.

Beobachtungsreihe a.

T. Dampf	T. aq.	Druck	T. Dampf	T. aq.	Druck
10·7°	12·5°	8·98 mm	14·6°	15·8°	12·28 mm
10·9	13·0	8·98	14·9	16·5	12·58
11·6	14·0	9·68	15·3	16·0	12·98
12·6	14·5	10·88	18·0	19·4	15·08
13·2	15·0	11·23	21·6	24·0	18·58
13·5	15·0	11·53	27·0	30·0	25·95
13·8	15·0	11·73			

Beobachtungsreihe b.

T. Dampf	T. aq.	Druck	T. Dampf	T. aq.	Druck
13·9°	17·0°	11·68 mm	23·2°	26·5°	20·50 mm
14·1	17·0	11·68	24·9	27·0	22·91
15·4	17·5	12·68	25·9	28·0	24·31
16·5	19·0	12·58	26·6	28·5	25·60
16·5	19·5	12.82	30·5	32·0	32·64
16·6	19·5	12·98	32·4	34·0	36·20
16·9	20·0	13·17	34·5	37·0	40·49
18·4	21·0	15·37	35.2	37·5	42·39
19·2	21·5	15·07	40·5	40·6	57·00
21·2	23·0	17·97			

Beobachtungsreihe c.

T. Dampf	T. aq.	Druck	T. Dampf	T. aq.	Druck
14·1°	17·0°	11·18 mm	30·0°	31·0°	31·64 mm
14·6	17·0	12·38	30·2	31·5	31·84
15·6	18·0	13·18	31·3	33·0	33·64
17·0	19·0	13·98	32·3	33·2	36·12
17·6	20·0	15·48	33·0	34·0	37·54
20·8	22·0	17·48	33·3	34·5	37·72
21·8	23·0	18·33	34·3	36·0	40·52
22·6	24·0	20·21	36·1	37·0	45·72
24·0	25·0	22·01	37·6	39·0	49·62
25·2	26·0	23·56	39·5	40·2	54·60
26.1	27·5	25·45	41·7	42·5	61·17
26·4	28·0	25·45	41·8	42·9	61·63
26·4	28·0	25·45			
28·2	29·5	27·45			

Um die erhaltenen Resultate mit denjenigen **Regnaults** vergleichen zu können, wurden die oben mitgeteilten Beobachtungen in ein Koordinatennetz eingetragen und durch die erhaltenen Punkte eine Kurve geschlagen. Diese graphische Interpolationsmethode ist in der Folge für sämtliche Beobachtungen angewendet worden. Die folgenden Tabellen bringen unsere Beobachtungen mit denen **Regnaults** verglichen.

Tabelle 4.

Spannkraft des Wasserdampfes nach mm geordnet.

Druck	T. Dampf	T. nach Regnault	Differenz
10 mm	11·2°	11·40°	— 0·2°
11	12·8	12·86	0·06
12	14·15	14·15	0·00
13	15·41	15·41	0·00
14	16·55	16·55	0·00
15	17·71	17·71	0·00
16	18·68	18·68	0·00
17	19·69	19·70	0·01
18	20·66	20·60	0·06

Druck	T. Dampf	T. nach Regnault	Differenz
19 mm	21·61°	21·49°	0·12
20	22·49	22·30	0·19
21	23·30	23·10	0·20
22	24·10	23·89	0·21
23	24·85	24·63	0·22
24	25·57	25·36	0·21
25	26·23	26·07	0·16
26	26·87	26·72	0·15
27	27·48	27·35	0·13
28	28·06	27·96	0·10
29	28·62	28·53	0·09
30	29·18	29·10	0·08
31	29·30	29.30	0·00
32	30·23	30·23	0·00
33	30·72	30·72	0·00
34	31·21	31·30	— 0·09
35	31·69	31·81	— 0·12
36	32·27	32·34	— 0·07
37	32·63	32·84	— 0·21
38	33·09	33·30	— 0·21
39	33·54	33·70	— 0·16
40	33·98	34·21	— 0·23
41	34·42	34·65	— 0·23
42	34·85	35·10	— 0·25
43	35·30	35·51	— 0·21
44	35·71	35.93	— 0·22
45	36·13	36·34	— 0·21
46	36·55	36·73	— 0·18
47	36·96	37·10	— 0·14
48	37.35	37·50	— 0·15
49	37·75	37·89	— 0·14
50	38·13	38.30	— 0·17
51	38·50	38·69	— 0·19
52	38·89	39·00	— 0·11
53	39·26	39·39	— 0·13
54	39·62	39·72	— 0·10
55	40·00	40·08	— 0·08
56	40·38	40·40	— 0·02
57	40·73	40·73	0·00
58	41·10	41·10	0.00
59	41·43	41·38	0·05
60	41·80	41·67	0·13
61	42·14	41·99	0·15
62	42·50	42·29	0·21
63	42·81	42·58	0·23

Tabelle 5.

Kochpunkte des Wassers nach ° C. geordnet.

T. Dampf	Druck	Druck n. Regnault	Differenz
10°	9·36 mm	9·20	0·16 mm
11	9·89	9·77	0·12
12	10·46	10·43	0·03
13	11·13	11·14	— 0·01
14	11·89	11·88	0·01

T. Dampf	Druck	Druck n. Regnault	Differenz
15°	12·69 mm	12·67 mm	0·02 mm
16	13·49	13·51	— 0·02
17	14·40	14·39	0·01
18	15·35	15·33	0·02
19	16·31	16·32	— 0·01
20	17·31	17·36	— 0·05
21	18·35	18·47	— 0·12
22	19·42	19·63	— 0·21
23	20·61	20·86	— 0·25
24	21·90	22·15	— 0·25
25	23·23	23·52	— 0·29
26	24·61	24·96	— 0·35
27	26·20	26·47	— 0·27
28	27·80	28·07	— 0·27
29	29·65	29·74	— 0·09
30	31·58	31·51	0·07
31	33·55	33·37	0·18
32	35·64	35·32	0·32
33	37·80	37·37	0·43
34	40·20	39·52	0·68
35	42·36	41·78	0·58
36	44·67	44·15	0·52
37	47·10	46·65	0·55
38	49·65	49·26	0·39
39	52·30	52·60	— 0·30
40	55·01	54·86	0·15
41	57·75	57·87	— 0·12
42	60·60	61·02	— 0·42

Wie ersichtlich, zeigen die dynamisch erhaltenen Werte mit den von Regnault statisch erhaltenen eine recht gute Übereinstimmung. Die mittlere Differenz der nach beiden Methoden gemessenen Spannkräfte beträgt 0·3 mm, sie steigt im höchsten Falle auf 0·7 mm und sinkt mit 0·00 mm auf ihren geringsten Wert. Zur richtigen Schätzung dieser Grösse mag dienen, dass die mittlere Differenz zwischen den von Magnus und Regnault für Wasser bestimmten Zahlen 0·04 mm beträgt.

Für unsere Frage, ob die statische Methode in allen Fällen übereinstimmende Resultate mit der dynamischen geben muss, scheinen diese Zahlen jedoch noch nicht absolut beweisend zu sein, da, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, die Differenzen mit den Siedepunkten erheblich sinken; zeigt doch z. B. die Ameisensäure mit einem Siedepunkt von ebenfalls 100° als grösste Differenz $\pm 8°$, während bei der Isovaleriansäure mit dem Siedep. $\pm 175°$ die Differenz bis auf $\pm 40°$ wächst, es könnte also leicht eingewandt werden, dass die Differenz beim Wasser so gering sei, dass sie innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fiele.

Viel besser müsste demnach die Antwort auf die Frage zum Ausdruck gelangen bei einem Vergleich der nach den verschiedenen Methoden für das Quecksilber erhaltenen Zahlen.

Die vorstehenden Untersuchungen sind wie die folgenden über das Quecksilber in Gemeinschaft mit C. G. Schmidt ausgeführt.

Quecksilber.

Um vollkommen sicher zu gehen, dass stets genau der Druck, unter dem das *Hg* kochte, auch wirklich gemessen wurde, war der Apparat, in dem die Kochpunkte bestimmt wurden, so hergestellt, dass das *Hg* in der kugelförmig aufgeblasenen Vakuumkammer des messenden Barometers selbst zur Destillation gebracht wurde. Wie beim Wasser wurde auch hier sowohl die Temperatur des Dampfes als die des flüssigen *Hg* bestimmt. Die Ablesungen des Druckes wurden mittels eines Kathetometers vorgenommen. Die folgenden Tabellen geben die Resultate der Beobachtungen mit sämtlichen Korrekturen. Es sei an dieser Stelle mit Bezug auf einen Einwand, den Herr Prof. Kaiser jüngst gemacht, bemerkt, dass die gewählte Korrektion, bezogen auf die Ausdehnung der Silberskala, die allein richtige ist.

Tabelle 6. Quecksilber.

T. Dampf	Druck	T. Flüssigkeit	T. Dampf	Druck	T. Flüssigkeit
119·4°	0·87 mm	141·5°	175·2°	7·83 mm	180·0°
124·7	1·37	146·5	176·3	7·86	178·5
125·9	1·26	146·5	176·8	8·18	181·0
131·1	2·11	150·0	176·9	7·89	179·0
134·1	1·66	151·5	179·6	8·80	186·0
135·0	1·82	148·0	180·9	9·47	183·0
138·6	2·20	152·0	181·6	9·39	184·0
140·2	2·65	152·5	183·0	10·57	185·0
141·7	2·35	151·5	185·9	11·45	188·5
144·3	2·00	152·5	191·1	13·48	193·0
145·2	2·86	155·0	193·1	14·00	196·0
147·1	2·77	160·0	196·7	16·59	199·5
148·2	2·97	156·5	199·4	17·49	202·0
149·0	3·19	153·5	201·8	19·12	204·0
151·5	3·28	158·5	204·8	21·04	207·0
154·2	3·48	157·5	205·9	21·48	209·0
159·1	4·23	165·0	208·9	23·23	211·0
161·1	4·39	167·0	210·6	25·18	211·5
162·6	4·63	168·5	214·3	28·77	216·0
165·1	5·12	168·5	216·6	30·88	219·5
168·7	6·02	174·0	219·8	34·30	223·0
173·1	7·58	179·0			

Die Beobachtungen zeigen eine Eigentümlichkeit, auf die zunächst eingegangen werden soll.

Vergleichen wir die Temperaturen des *Hg* unter gleichem Druck, das eine mal im Dampf, das andere mal in der Flüssigkeit gemessen, so zeigt es sich, was nicht Wunder nehmen kann, dass in allen Fällen die Temperatur der Flüssigkeit die höhere ist. Aber die Differenz der

Temperaturen bei den verschiedenen Drucken ist keineswegs eine konstante, sie verhält sich vielmehr umgekehrt wie die auf dem *Hg* lastenden Drucke, sie wächst von 1·7° beim Drucke 28·77 mm bis auf 22·1° beim Drucke 0·87 mm.

Tabelle 7.

Druck in mm	T. Dampf	T. Flüssigkeit	Differenz
0·87 mm	119·4°	141·5°	22·1°
1·26	125·9	146·5	20·4
1·66	134·1	151·5	16·4
2·20	138·6	152·0	13·4
2·35	141·7	151·5	9·8
2·86	145·2	155·0	9·8
2·97	148·2	156·5	8·3
3·28	151·5	158·5	7·0
4·23	159·1	165·0	5·9
4·63	162·6	168·5	5·9
6·02	168·7	174·0	5·3
7·83	175·2	180·0	4·8
8·18	176·8	181·0	4·2
8·80	179·6	186·0	6·4
9·39	181·6	184·0	2·4
11·45	185·9	188·5	2·6
13·48	191·1	193·0	1·9
17·49	199·4	202·0	2·4
21·04	204·8	207·0	2·2
23·23	208·9	211·0	2·1
28·77	214·3	216·0	1·7

Die Erklärung für die oben dargestellte Erscheinung finden wir in folgendem: Das die Temperatur der Flüssigkeit messende Thermometer tauchte etwa 20 mm unter die Oberfläche desselben, d. h. es mass die Temperatur einer Quecksilberschicht, die ausser durch den Luft- und Dampfdruck noch durch die über derselben befindliche etwa 20 mm hohe Quecksilbersäule belastet war. Dagegen mass das die Temperatur des Dampfes angebende Thermometer nur die Temperatur der an der Oberfläche aus dem Flüssigkeitsverbande sich lösenden Molekeln der obersten Quecksilberschicht.

Da die tieferen Flüssigkeitschichten unter erheblich höherem Drucke stehen als die an der Oberfläche des *Hg* sich bewegenden Molekeln, so muss jenen, um sie bis zum Sieden zu erhitzen, eine wesentlich höhere Temperatur zugeführt werden als diesen. Mit anderen Worten, bei Erwärmung auf die gleiche Temperatur oder bei Steigerung der lebendigen Kraft auf die gleiche Grösse wird es den an der Oberfläche befindlichen Molekeln gelingen, sich aus der Anziehungssphäre ihrer Nachbarmolekeln zu entfernen, um frei den Raum zu durchmessen. Die im Inneren der Flüssigkeit befindlichen Molekeln werden dagegen in-

folge des auf ihnen lastenden höheren Druckes dasselbe Ziel noch nicht erreichen können.

Es wird also von der Oberfläche abwärts bis zum Angriffspunkt der Wärmequellen die Temperatur wachsen müssen, und da weiter, wie bekannt, der Einfluss der gleichen Druckabnahme auf die Siedetemperatur bei sehr niederen Drucken wesentlich bedeutender als bei höheren Drucken ist, so wird auch die gleiche Quecksilbersäule auf die Temperatur einer unter ihr ruhenden Schicht bei niederen Drucken einen wesentlich höheren Einfluss haben müssen als bei hohen Drucken.

Aus dem gesagten erklärt sich die oben mitgeteilte Differenz und ihr besonderer Verlauf; es geht aber noch weiter folgendes daraus hervor: Auch bei Anwendung dieser zweifellos dynamischen Methode findet ein Kochen des *Hg* unter dem gemessenen Druck nur von der Oberfläche aus statt. Ein Unterschied in den Resultaten der beiden Methoden darf also nicht statthaben.

Wie oben mitgeteilt, wurde auch aus den Beobachtungen in Tabelle 6 die Siedekurve graphisch konstruiert und aus derselben die folgenden Werte abgelesen.

Tabelle 8. Spannkraft des Quecksilberdampfes nach mm geordnet.

mm	Grad C.	mm	Grad C.	mm	Grad C.	mm	Grad C.	mm	Grad C.	mm	Grad C.	mm	Grad C.
1	121·0	6	167·8	11	185·5	16	196·6	21	204·9	26	211·3	31	216·7
2	138·2	7	172·3	12	187·9	17	198·4	22	206·3	27	212·4	32	217·7
3	149·0	8	176·2	13	190·3	18	200·2	23	207·6	28	213·5	33	218·6
4	156·3	9	179·6	14	192·5	19	201·8	24	208·9	29	214·6	34	219·5
5	162·5	10	182·7	15	194·6	20	203·4	25	210·1	30	215·6	35	220·4

Tabelle 9. Kochpunkte des Quecksilbers nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
120	0·95	151	3·26	165	5·45	179	8·81	193	14·21	207	22·54
125	1·22	152	3·40	166	5·64	180	9·12	194	14·70	208	23·30
130	1·49	153	3·54	167	5·83	181	9·47	195	15·20	209	24·09
135	1.79	154	3·68	168	6·03	182	9·78	196	15·70	210	24·92
140	2·13	155	3·80	169	6·26	183	10·10	197	16·21	211	25·79
141	2·20	156	3·95	170	6·49	184	10·48	198	16·77	212	26·62
142	2·29	157	4·10	171	6·70	185	10·83	199	17·32	213	27·52
143	2·39	158	4·25	172	6·93	186	11·22	200	17·89	214	28·43
144	2·49	159	4·41	173	7·18	187	11·61	201	18·49	215	29·38
145	2·58	160	4·58	174	7·43	188	12·01	202	19·10	216	30·25
146	2·68	161	4·74	175	7·70	189	12·44	203	19·73	217	31·33
147	2·79	162	4·90	176	7·97	190	12·87	204	20·40	218	32·35
148	2·90	163	5·08	177	8·23	191	13·40	205	21·08	219	33·42
149	3·00	164	5·27	178	8·52	192	13·75	206	21·80	220	34·49
150	3·12										

Vergleichen wir die aus unseren dynamischen Versuchen abgeleiteten Resultate mit denen einiger anderer Forscher, die sich der statischen Methode bedienten, so wird damit der vollgültige Beweis für die oben ausgesprochene Behauptung, dass für das *Hg* die nach beiden Methoden gewonnenen Werte übereinstimmen müssen, erbracht sein.

Tabelle 10.

Kochpunkte des Quecksilbers.

T	Statisch			Dynamisch
Grad C.	Regnault	Ramsay u. Young	Hertz	Kahlbaum
120	1·534 mm	0·719 mm	0·779 mm	0·95 mm
130	2·175	1·137	1·24	1·49
140	3·059	1·754	1·93	2·13
150	4·266	2·680	2·93	3·12
160	5·900	4·013	4·38	4·58
170	8·091	5·904	6·41	6·49
180	11·00	8·535	9·23	9·12
190	14·84	12·137	13·07	12·87
200	19·90	17·015	18·25	17·89
210	26·35	23·482	25·12	24·92
220	34·70	31·957	34·90	34·49

Wie weit die Übereinstimmung geht, mag die folgende Tabelle noch besonders erläutern, in der wir die Differenzen zwischen den von Hertz und Ramsay einerseits und den von Hertz und uns andererseits erhaltenen Resultate neben einander stellen.

Tabelle 11.

	Differenzen	
	Hertz-Ramsay	Hertz-Kahlbaum
120°	— 0·060	+ 0·17
130	— 0·103	+ 0·25
140	— 0·176	+ 0·20
150	— 0·250	+ 0·19
160	— 0·367	+ 0·20
170	— 0·506	+ 0·08
180	— 0·695	— 0·11
190	— 0·933	— 0·20
200	— 1·235	— 0·36
210	— 1.638	— 0·20
220	— 2·943	— 0·41
Mittel	0·81	0·22

Nach dieser Tabelle weichen also die allerdings berechneten, doch aber auf statischen Beobachtungen sich aufbauenden Resultate der

Herren Ramsay und Young um ein beträchtliches mehr von den statischen Beobachtungen des Herrn Hertz ab als unsere auf dynamischem Wege gewonnenen Werte.

Damit wäre der erste Teil unserer Aufgabe, die Prüfung früher statisch erhaltener Werte durch Vergleich mit den auf dynamischem Wege erhaltenen, beendet. Als Resultat ergiebt sich: Für die geprüften Stoffe Wasser und Quecksilber stimmen die nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen vollkommen miteinander überein, trotzdem ist damit für die Hauptfrage eine entscheidende Antwort nicht gewonnen.

Wir hatten nun weiter die Aufgabe, die von Herrn Landolt ausgeführten Tensionsbestimmungen für die Ameisensäure, die Propionsäure, die Butter- und Isovaleriansäure, für welche wir früher die Kochpunkte dynamisch festgelegt hatten, statisch zu wiederholen.

In die Vakuumkammern verschiedener Barometer wurden luftfreie Mengen der fraglichen Säuren eingeführt. Die Barometer wurden in Wasserbädern auf konstanter Temperatur erhalten und die dieser Temperatur entsprechende Spannkraft der Dämpfe notiert.

Trotz der grössten auf jede Einzelheit ausgedehnten Vorsicht gelang es uns nicht, wie wir glauben der adsorbierten Luft wegen, die Barometer nach dem Einführen der Säuren vollkommen luftfrei zu erhalten. Da aber die Grösse dieses Fehlers direkt bestimmt werden konnte, so fällt derselbe nicht ins Gewicht. Leider aber gelang es uns auch nicht, die Säuren vollkommen trocken in die Vakuumkammer des Barometers zu bringen. Dieser zweite Fehler, der nie völlig zu vermeiden sein wird, macht aber, da er auch nicht direkt bestimmbar ist, die erhaltenen Werte illusorisch.

Was aber für unsere Bestimmungen gilt, gilt zweifellos auch für alle anderen statischen Bestimmungen, und so wird die Folge sein, dass es für gewisse Körperklassen nicht gelingen wird, sowohl unter sich als mit den dynamischen Beobachtungen vollkommen übereinstimmende Resultate statisch zu erzielen. Um so notwendiger war es demnach, die Landoltschen Bestimmungen trotz der ungewöhnlichen Schwierigkeiten, die sich ihrer Ausführung entgegenstellten, mit der allergrössten Sorgfalt zu wiederholen, da es allein auf diese Weise möglich war, die sonst immer von neuem auftretende Frage nach Differenz oder Übereinstimmung der Resultate beider Methoden aus der Welt zu schaffen.

Da es uns also nicht gelingen konnte, vollkommen einwandfreie Zahlen zu erhalten, so wollen wir in diesem Auszuge davon absehen,

die einzelnen Resultate zu bringen, lassen uns vielmehr daran genügen in der folgenden Tabelle 12 die nun von uns erhaltenen Werte gleichzeitig mit unseren früheren und den Landoltschen zusammengestellt mitzuteilen.

Tabelle 12.

Spannkräfte der fetten Säuren C_1 C_3 C_4. Iso C_5.

Statisch (L. und K_2.) und dynamisch (K_1.) gemessen.

Ameisensäure				Propionsäure			
Druck	L.	K_1.	K_2.	Druck	L.	K_1.	K_2.
5 mm				5 mm			32.5°
10				10	24.1°		42.0
15			4.4°	15	34.1		48.2
20	11.6°	19.9°	9.7	20	41.1	55.4°	52.9
25	15.7	22.0	14.2	25	46.5	59.0	56.7
30	19.2	23.7	17.8	30	51.0	62.8	60.0
35	22.1	25.6	20.8	35	55.0	65.7	62.8
40	24.7	27.3	23.5	40	58.3	68.0	65.3
45	27.2	29.1	25.9	45	61.4	70.0	67.6
50	29.3	30.7	28.1	50	64.2	71.6	69.6
760	100.5	100.6	101.0	760	139.6	139.4	140.7
Buttersäure				**Isovaleriansäure**			
5			47.3	5			56.3
10	28.9	63.6	59.7	10	34.7	71.8	67.8
15	40.8	68.7	66.9	15	46.8	78.5	74.7
20	49.3	73.0	72.4	20	56.0	83.7	80.0
25	55.8	76.9	76.8	25	63.2	88.4	84.3
30	61.3	80.5	80.4	30	69.1	91.6	87.9
35	66.5	83.2	83.5	35	73.9	94.6	91.2
40	70.0	85.9	86.2	40	78.2	97.0	93.9
45	73.5	87.8	88.7	45	82.0	99.8	96.4
50	76.7	90.3	90.9	50	85.9	100.7	
760	162.8	161.5	163.7	760	175.6	173.7	175.3

Die Lehre, die wir aus der vorstehenden Tabelle ziehen müssen, kann, trotz der nicht vollkommenen Übereinstimmung, nur die sein: **Die statische und die dynamische Methode der Dampfspannkraftsmessungen geben übereinstimmende Resultate.**

Die grossen von uns festgestellten Differenzen von $\pm 40^0$, die wir in der Tabelle 1 noch einmal vorgeführt haben, schrumpfen zu nur kleinen Werten zusammen, für deren Auftreten wir schon oben die Erklärung gegeben haben. Das annähernde Übereinstimmen unserer früheren mit unseren jetzigen Resultaten erweist, dass die von Herrn Landolt beobachteten Zahlen unrichtig und dass darin allein der Grund der Differenzen zu suchen ist; unrichtig waren aber auch unsere ersten Be-

obachtungen für die Ameisensäure, die wir auch früher schon, wie sich nun herausstellt, mit Recht anzweifelten. Es bleibt uns aber noch die Erklärung für die so auffallende und so regelmässige Bewegung der Differenz zu geben, es ist das im Ernste bisher noch von keiner Seite versucht worden, auch die allerneuesten Abhandlungen[1]) über den gleichen Gegenstand bringen darüber keine genügende Auskunft, und doch muss eine solche wegen der besprochenen möglichen theoretischen Begründung der Differenz notwendigerweise erbracht werden.

Die Herren Ramsay und Young[2]) haben angenommen, dass die Differenzen sich aus „einer ziemlichen Quantität Luft, die die Landoltschen Barometer enthalten haben müssen", erklären lassen, und auch Herr Schmidt[3]) schliesst sich dieser Erklärungsweise an. Dabei haben aber die Herren erstens den regelmässigen Gang, nach dem die Differenzen für die gleichen Temperaturen mit dem Molekulargewicht der Säure wachsen, übersehen, was zwar bequem, aber doch nicht einwurfsfrei ist; denn bei Inbetrachtziehen dieses Umstandes führt die gegebene Erklärungsweise zu der spasshaften Annahme, dass mit dem Kohlenstoffgehalt die Masse der in der Vakuumkammer enthaltenen Luft zufällig auch immer gewachsen sein müsse. Zweitens spricht gegen diese Annahme die Übereinstimmung der Beobachtungen Landolts mit denen Konowalows für Ameisensäure und denjenigen Regnaults für Wasser; denn die Annahme: „in diesen Fällen müssen die Barometer zufälligerweise luftfrei gewesen sein[3])," die Herr Schmidt macht, darf doch wohl nicht seriös genommen werden.

Ohne auf die Frage direkt einzugehen, kommt Herr Tammann in seiner Arbeit: „Über den Einfluss geringer Beimengungen auf die Dampfspannungen von Flüssigkeiten", der Erklärung nahe; denn in der That haben wir aus solchen die Erscheinung zu erklären, nur muss es eine ganz bestimmte Beimengung sein.

Den rechten Schlüssel aber zu der offenbar sehr auffallenden Regelmässigkeit in dem Wachstum der Differenzen und damit die Erklärung des ganzen Phänomens finden wir in der Beobachtung des Herrn Konowalow, dass die Tensionen der fetten Säuren in verschiedenem Masse durch den Gehalt an Wasser beeinflusst werden, und das in folgender Weise.

Bei gleichem Wassergehalt werden die Tensionen der höheren Fettsäuren stärker erhöht als die der niederen, und ausserdem wächst für

[1]) Vergl. Landolt, diese Zeitschr. 11, 643. 1893.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2110. 1886.
[3]) Diese Zeitschr. 7, 437. 1891.

jede Säure die Tension mit der Temperatur. Aus diesem doppelten Einfluss resultiert eine Bewegung, die sich genau mit derjenigen der von uns beobachteten Differenzen deckt: bei gleichen Drucken sowohl als bei gleichen Temperaturen müssen die Differenzen mit dem Kohlenstoffgehalt wachsen, wenn die Säuren etwa in gleichem Masse feucht sind.

Ist eine geringe Menge einer Säure in der Vakuumkammer eines Barometers eingeschlossen und enthält diese Säure etwas Feuchtigkeit, so wird zwar während des ganzen Verlaufes an diesem Verhältnis nichts geändert, der Einfluss aber der gleichen geringen Menge Feuchtigkeit wird bei der Änderung des Lumens der Barometerkammer, wie sie durch die Änderung der Tension der Säure bedingt ist, sehr wesentlich geändert werden können und zwar so, dass bei niederen Drucken, d. h. also bei geringer Ausdehnung der Kammer, derselbe mehr zur Geltung kommen muss; es wird demnach der Einfluss der Feuchtigkeit auch in diesem Sinne ein Verhalten zeigen, das genau demjenigen der von uns beobachteten Differenzen entspricht.

Dass der Einfluss der gleichen Menge Feuchtigkeit auf die Tension der Säuren mit der Molekulargrösse wächst, hat Geltung für die Säuren von der Essigsäure an aufwärts. Anders bei der Ameisensäure. Hier wird im Gegenteil durch einen geringeren Gehalt an Feuchtigkeit die Tension vermindert.

Da nun die Barometer des Herrn Landolt zweifellos nicht absolut luftfrei waren, so wird die in der Vakuumkammer enthaltene Luft wie bei allen, so auch bei der Ameisensäure, die Tension in geringem Masse erhöht haben; der Wassergehalt der Säuren dagegen erniedrigte sie, und es resultierte alsdann eine Tension, die der wahren ungefähr gleich kam.

Diese Unschädlichkeit oder gar Nützlichkeit eines geringen Feuchtigkeitgehaltes der Ameisensäure erklärt es auch, warum bei Konowalows[1]) Beobachtungen über die Tension von Säuregemischen die von diesem erhaltenen Zahlen mit denjenigen Landolts stimmten, und ebenso, warum bei den Versuchen von Emden[2]) über die Tension der Salzlösungen verhältnismässig leicht eine Übereinstimmung mit den Zahlen Regnaults für das Wasser erzielt wurde; nicht die in den Barometern eingeschlossene Luft ist es, die zu schweren Fehlern bei der Bestimmung der Tensionen Anlass giebt, vielmehr ist es die Unmöglichkeit, gewisse Stoffe vor jeder Wasseraufnahme zu schützen.

---

[1]) Wied. Ann. **14**, 34. 1881.
[2]) Wied. Ann. **31**, 145 1887.

Die Annahme, dass der Grund der Differenzen, wie auch ihre regelmässigen Bewegungen, in der Anwendung nicht absolut trockener Säuren seitens des Herrn Landolt zu suchen sei, wird also durch die Thatsachen vollauf bestätigt und erklärt auch die dem Herrn Schmidt so „rätselhafte“ Übereinstimmung der Tensionszahlen Landolts für Wasser mit denen von Magnus und Regnault, da Feuchtigkeit das Wasser ja nicht verunreinigt; allerdings konnte Herr Schmidt, da wir den wahren Grund dieser Erscheinung ihm noch nicht mitgeteilt hatten, denselben auch nicht entdecken.

Die Zahlen haben erwiesen, dass in der That beide Methoden übereinstimmende Resultate ergeben, und doch sind, und das nicht von uns allein, für die Divergenz beider Methoden schwerwiegende theoretische Gründe ins Feld geführt worden; wir sagten das eine Mal, bei der statischen Methode wäre für die an der Oberfläche befindlichen Molekeln nur eine Partialkohäsion zu lösen, das andere Mal, bei der dynamischen Methode müsse für die Molekeln im Innern der Flüssigkeit die Gesamtkohäsion gelöst werden, und dieser Unterschied müsse sich in den Resultaten beider Methoden geltend machen.

Gegen diese Auffassung dürfte ein begründeter Einwurf wohl kaum gemacht werden können, und doch widersprechen die Thatsachen diesen Anschauungen. Wie ist das zu erklären?

Grove[1]) gelangt zu dem Schluss, dass noch niemand habe reines Wasser sieden sehen. Tomlinson[2]) hat diesen Schluss einen „erschreckenden“ genannt; wir haben uns dieser Ansicht früher[3]) angeschlossen. Und doch ist Grove im Recht, wenn man unter Sieden ein Kochen aus dem Inneren der Flüssigkeit heraus, mit dem Auftreten von Dampfblasen, versteht.

Um das Siedephänomen zu erzeugen, müssen die kleinsten Teilchen, die Molekeln der Flüssigkeit, soviel an lebendiger Kraft gewinnen, dass sie sich aus der Anziehungskraft ihrer Nachbarmolekeln befreien können; ein solches Befreien ist aber nur an einer Oberfläche der Flüssigkeit möglich. Haben wir eine vollkommen reine Flüssigkeit, so wird man die lebendige Kraft der Molekeln im Innern der Flüssigkeit beliebig weit steigern können; und doch wird es denselben nicht gelingen, sich aus der Anziehungssphäre ihrer Nachbarmolekeln frei zu machen, denn wohin immer sie sich wenden mögen, werden sie auf gleichartige Molekeln stossen und zu denselben in ein gleiches Abhängigkeitsverhältnis treten müssen wie zu denen, die sie eben verlassen haben. Ein freies

[1]) Chem. Soc. Journ. (2) **1**, 263. 1863. [2]) Phil. Mag. (4) **37**, 161. 1869.
[3]) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck 127.

Durchmessen des Raumes ist nicht möglich, weil ein freier Raum nicht vorhanden ist. Befinden sich aber, seien es Luftbläschen, seien es andere Fremdkörperchen, die alle stets auch Luftträger sind, in der Flüssigkeit, so ist einmal die Flüssigkeit keine absolut reine mehr; und zweitens finden sich an den Stellen, an denen diese Körperchen sich befinden, Oberflächen im Innern der Flüssigkeit, und von diesen Oberflächen aus gelingt es denn thatsächlich auch den im Innern befindlichen Molekeln, einen Raum zu erreichen, den sie nun frei durchmessen können. Hier findet also eine Verdampfung statt, aber eben doch auch nur an einer Oberfläche.

Wir haben oben nachgewiesen, dass bei der zweifellos dynamischen Methode, nach der wir die Kochpunkte des Quecksilbers bei niederen Drucken bestimmten, doch nur ein Verdampfen von der Oberfläche stattfand. Nach dem eben Gesagten hat das auch für alle anderen von uns bestimmten Flüssigkeiten Geltung. Wir haben in allen Fällen Luft durch die Flüssigkeit treten lassen, die in kleinen Bläschen in den Flüssigkeiten aufstieg. Die Grenzflächen dieser Bläschen stellten die Oberflächen dar, von denen aus die Flüssigkeit verdampfen konnte; nur an solchen, und etwa noch an einigen anderen Stellen, an denen lufttragende, das Sieden erleichternde Körperchen sich fanden, war Dampfentwicklung zu beobachten. Bei den später zu beschreibenden dynamischen Versuchen bei sehr niederen Drucken konnte das auf das deutlichste beobachtet werden; die kleinen Bläschen äusserst verdünnter Luft, die in beobachtbaren Intervallen in der Flüssigkeit aufstiegen, wuchsen dabei auf das Vieltausendfache ihrer Grösse an, und nur, und allein nach innen hinein fand das Verdampfen statt.

Daraus folgt also, dass auch bei Anwendung der dynamischen Methode, wie wir sie handhaben können, ein Verdampfen nur an Oberflächen stattfindet, nicht aber wird die Gesamtkohäsion für im Innern der Flüssigkeit befindliche Molekeln gelöst, deshalb müssen auch die beiden Methoden übereinstimmende Resultate geben.

Gelänge es uns die dynamische Methode so zur Anwendung zu bringen, dass ein Sieden wirklich aus dem Innern der Flüssigkeit heraus stattfände, so würde das Gegenteil der Fall sein, die dynamische Methode müsste von der statischen Methode verschiedene Resultate geben; denn, so sagen wir mit Regnault: „Théoriquement les deux méthodes présentent une différence essentielle".

Durch die vorstehenden Untersuchungen ist also festgestellt, dass in ihren praktischen Resultaten die Spannkraftsmessungen nach der statischen und der dynamischen Methode übereinstimmen; bei den schon

betonten aussergewöhnlichen Schwierigkeiten, welche sich der Ausführung der statischen Methode entgegenstellen, ist dieser Aufschluss von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit für die messende Physik, da nunmehr die so einfach auszuführende dynamische Methode ungescheut an Stelle der statischen gesetzt werden kann.

Um aber einen vollkommenen Ersatz bieten zu können musste die dynamische Methode noch nach zwei Richtungen ausgearbeitet werden, so dass sie gestattete Bestimmungen sowohl mit Lösungen und Gemengen, als auch bei den niedrigsten Drucken vorzunehmen; beides ist geschehen. Die von Beckmann angegebene Methode der Molekulargrössebestimmung nach Raoult zeigte den Weg, wie es gestattet sei die Temperatur statt im Dampfe in der Flüssigkeit selbst zu messen, wodurch die Untersuchung von Lösungen und Gemengen ermöglicht war. Die Versuche über die bisher erreichbare Verdünnungsgrenze ausdehnen zu können, mussten die für höhere Drucke bis etwa 10 mm ausreichenden Wasserluftpumpen durch Quecksilberluftpumpen ersetzt werden, dazu war es nötig eine selbstthätige Quecksilberluftpumpe zu konstruieren, dieselbe findet sich, wie alle Einzelheiten der sonst angewandten Apparate, in der ausführlichen Abhandlung beschrieben.

Dass es auch bei niederen Drucken gestattet ist, bei richtiger Anordnung des Apparates die Siedetemperatur in der Flüssigkeit selbst, statt wie sonst üblich im Dampf zu messen, zeigt die folgende Tabelle 13, bei der beide Messungen gleichzeitig vorgenommen wurden.

Tabelle 13.

Kochpunkte der Isovaleriansäure gemessen in:

Druck	Flüssigkeit	Dampf	Differenz
10 mm	75·5°	75·5°	0·0°
15	80·1	80·1	0·0
20	85·2	85·2	0·0
25	88·6	88·6	0·0
30	92·8	92·6	0·2
35	95·0	95·0	0·0
40	97·8	97·8	0·0

Für die höheren Drucke bis etwa zu 10 mm wurden die Versuche wie beim Wasser im Kolben mit Rückflusskühler angestellt, für die niederen Drucke war das nicht wohl angängig, da der unumgängliche Verlust durch Verdampfen störend hätte einwirken müssen, es wurde deshalb für jeden einzelnen Versuch zum Sieden erhitzt und direkt destilliert. Einige wenige Ausnahmefälle abgerechnet sind demnach in allen Fällen die Versuche in zwei Reihen ausgeführt worden, die eine

mit der Quecksilberluftpumpe, die andere mit der Wasserpumpe, beide Reihen wurden so ausgedehnt, dass die Versuche ineinander übergriffen und somit zur gegenseitigen Kontrolle verwendet werden konnten. Tabelle 14 zeigt, dass nach dieser Richtung die Methode einwandsfrei.

Tabelle 14.

Normal-Heptylsäure.

Art der Pumpe	Druck	Temperatur
Quecksilber	23·3 mm	127·9°
Wasser	23·1	127·8
Quecksilber	20·0	125·6
Wasser	19·5	124·3
Quecksilber	18·8	124·2
Wasser	18·0	122·8
Quecksilber	14·5	118·6
Wasser	12·1	116·3
Kaprinsäure.		
Wasser	11·3 mm	154·2°
Quecksilber	11·6	154·6
Wasser	12·4	155·8
Quecksilber	12·8	156·6
Wasser	13·2	156·8
Quecksilber	13·6	157·8
Wasser	13·8	157·7
Quecksilber	14·2	158·4
Wasser	14·4	158·6
Quecksilber	16·0	160·7
Wasser	16·4	162·2

Es blieb zu prüfen, welchen Grad von Genauigkeit die Methode zu erreichen gestattete, dazu dienten Versuche mit Isovaleriansäure. Es wurde gerade diese Säure gewählt, weil dieselbe, wie Konrad und Bischoff nachgewiesen haben, ein Gemenge von Isopropyl- und Methyläthylessigsäure ist, als Gemenge also besonders geeignet alle Fehler der Methode zu zeigen. Drei Bestimmungsreihen wurden mit jedesmal besonders bei niedrigsten Drucken destillierter Säure ausgeführt, die ersten Reihen nur mit der Quecksilberpumpe, die dritte Reihe in beiden Apparaten sowohl mit der Quesksilber-, als mit der Wasserpumpe.

Wie bei Wasser und Quecksilber wurden die Beobachtungen für die Isovaleriansäure, wie für alle anderen graphisch interpoliert. Ein Vergleich der Resultate der drei Bestimmungsreihen giebt also auch gleichzeitig zu einer Prüfung der Interpolationsmethode Gelegenheit.

Tabelle 15.

Isovaleriansäure.

Druck	Bestimmungsreihen			Differenzen		
	I.	II.	III.	I — III.	I — II.	II — III
mm	°	°	°	°	°	°
1·5	52·4	52·4	52·5	+ 0·1	0·0	+ 0·1
2·5	56·7	57·0	56·9	+ 0·2	+ 0·3	— 0·1
3·5	60·3	60·5	60·6	+ 0·3	+ 0·2	+ 0·1
4·5	63·2	63·6	63·7	+ 0·5	+ 0·4	+ 0·1
5	64·6	65·0	65·0	+ 0·4	+ 0·4	0·0
6	67·1	67·4	67·3	+ 0·2	+ 0·3	— 0·1
7	69·3	69·5	69·2	— 0·1	+ 0·2	— 0·3
8	71·4	71·4	71·0	— 0·4	0·0	— 0·4
9	73·3	73·0	72·5	— 0·8	— 0·3	— 0·5
10	75·1	74·6	74·0	— 1·1	— 0·5	— 0·6

Die Tabelle zeigt zur Evidenz die Berechtigung der von uns angewandten Methoden. Trotz eines Mittelwertes von 2·5° für 1 mm Druckdifferenz weichen die aus den verschiedenen Beobachtungsreihen erhaltenen Resultate im Mittel nur um 0·3° voneinander ab, ein gewiss als recht gut zu bezeichnendes Resultat. Das Steigen der Differenzen bei den höhern Drucken ist einmal aus der hier minderwertigen erst angewandten Methode und zweitens aus dem Einfluss der für die Konstruktion von III noch benutzten Beobachtungen mit der Wasserluftpumpe leicht zu erklären. Besonders gut aber zeigt die Tabelle auch, wie genau sich unsere graphische Interpolationsmethode den erhaltenen Beobachtungen anschliesst, und darin ist ja gerade die Aufgabe jeder Interpolation zu suchen.

Die sämtlichen untersuchten Säuren waren soweit erhältlich von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen und wurden vor der Untersuchung stets erneuter Destillation im Vakuum, wie auch besonderem Trockenverfahren unterworfen; da, wo die Herstellung von uns selbst besorgt wurde, wird das besonders bemerkt.

Die folgend mitgeteilten Beobachtungen beziehen sich auf reduzierte Barometerstände, jedoch nicht korrigierte Temperaturen, bei den mitgeteilten Spannkräften, wie bei den Kochpunkten dagegen ist auch der letzteren Korrektion Rechnung getragen.

Siedep. korr. heisst unter allen Bedingungen Siedepunkt bezogen auf 760 mm *Hg* von 0°.

Über die Art der Ablesung ist in der Originalarbeit das Genauere mitgeteilt.

Mit Ausnahme der Untersuchungen über die Isovaleriansäure wurden alle folgenden in Gemeinschaft mit Herrn Paul Schröter ausgeführt.

Säuren $C_n H_{2n} O_2$.

1. Normale Fettsäuren.

Ameisensäure.

Siedepunkt korr. 101·0°; Schmelzpunkt + 8·2°.

Tabelle 16.

Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
11·0	0·5	19·1	9·8	30·5	18·1	46·8	27·1
11·5	1·0	20·7	10·9	30·8	18·2	48·8	28·0
11·5	1·3	21·1	11·2	31·9	19·0	50·9	28·8
12·0	2·0	22·2	12·1	34·0	20·3	52·2	29·8
12·3	2·0	25·0	14·1	36·2	21·5	55·1	30·6
13·3	3·6	26·3	15·1	38·8	23·0	57·6	31·4
14·6	5·0	27·4	15·9	40·2	23·8	62·1	33·0
14·7	5·1	28·1	16·5	41·7	24·6	65·0	33·8
15·7	6·3	29·2	17·1	43·3	25·5	66.0	34·2
16·7	7·2	29·5	17·5	45·1	26·4		

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 17.

Dampfspannkraft der Ameisensäure, nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
10	— 1·0	25	14·3	39	23·2	54	30·1
11	+ 0·6	26	15·0	40	23·7	55	30·5
12	1·9	27	15·7	41	24·2	56	30·9
13	3·2	28	16·4	42	24·8	57	31·2
14	4·4	29	17·1	43	25·3	58	31·6
15	5·5	30	17·8	44	25·8	59	32·0
16	6·6	31	18·4	45	26·2	60	32·3
17	7·6	32	19·1	46	26·7	61	32·6
18	8·5	33	19·7	47	27·1	62	32·9
19	9·4	34	20·3	48	27·6	62	33·3
20	10·3	35	20·9	49	28·0	64	33·6
21	11·1	36	21·5	50	28·5	65	33·9
22	11·9	37	22·1	51	28·9	66	34·2
23	12·7	38	22·6	52	29·3	67	34·5
24	13·5			53	29·7		

Tabelle 18.

Kochpunkte der Ameisensäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
0	10·6	9	18·6	18	30·4	27	46·7
1	11·3	10	19·7	19	32·0	28	49·0
2	12·1	11	20·9	20	33·5	29	51·3
3	12·9	12	22·1	21	35·1	30	53·9
4	13·7	13	23·4	22	36·9	31	56·5
5	14·5	14	24·7	23	38·7	32	59·2
6	15·4	15	26·0	24	40·5	33	62·1
7	16.4	16	27·4	25	42·5	34	65·2
8	17·5	17	28·9	26	44·5	35	68·5

Die bei niederen Temperaturen verhältnismässig hohen Spannungen des Ameisensäuredampfes verboten die Anwendung der Quecksilberluftpumpe, dagegen gestattet die statische Methode Beobachtungen an fester Ameisensäure vorzunehmen, die hier folgen mögen.

Tabelle 19.

Beobachtungen.

Ameisensäure (fest).

Temp.	Druck	Temp.	Druck
1·0°	8·9 mm	5·4°	13·1 mm
1·2	8·8	5·4	13·3
1·4	8·9	5·7	13·7
2·0	9·7	5·9	13·9
2·8	10·7	6·3	14·1
2·9	10·6	6·6	15·0
3·5	11·1	7·4	16·1
4·7	12·4	7·6	16·4

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 20.

Dampfspannkraft der festen Ameisensäure geordnet nach mm.

Druck	Temp.
9 mm	1·2°
10	2·3
11	3·4
12	4·3
13	5·1
14	5·9
15	6·6
16	7·3
17	8·0

Tabelle 21.

Dampfspannkraft der festen Ameisensäure geordnet nach °C.

Temp.	Druck
1°	8·8 mm
2	9·7
3	10·6
4	11·6
5	12·8
6	14·1
7	15·5
8	17·0

Essigsäure.

Siedepunkt korr. 118·7°, Schmelzpunkt + 16·1° C.

Auch für die Essigsäure musste von der Anwendung der Quecksilberluftpumpe abgesehen werden.

Tabelle 22.

Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
9·6	17·5	16·5	26·4	25·0	33·4	34·9	40·0
9·7	17·6	17·2	26·9	25·5	34·0	36·1	40·6
9·7	17·7	17·4	27·4	26·3	34·6	36·6	40·9
9·8	18·0	18·2	28·0	27·7	35·6	38·1	41·7
10·5	18·9	18·4	28·2	29·1	36·5	40·2	43·0
11·1	19·8	19·5	29·3	29·4	36·7	41·6	43·5
11·7	20·7	20·4	30·0	30·9	37·8	44·8	45·1
12·4	21·6	21·5	30·9	32·1	38·4	46·2	45·6
12·6	22·0	21·5	31·1	33·7	39·2	49·5	47·2
13·7	23·0	22·6	31·9	33·7	39·3	52·0	48·1
14·6	24·3	23·2	32·4	34·3	39·6	54·2	49·0
15·5	25·2						

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 23.

Dampfspannkraft der Essigsäure nach mm geordnet.

10	18·1	22	31·2	34	39·4	46	45·4
11	19·5	23	32·1	35	40·0	47	45·8
12	21·0	24	32·9	36	40·5	48	46·3
13	22·3	25	33·7	37	41·0	49	46·7
14	23·5	26	34·4	38	41·5	50	47·2
15	24·6	27	35·1	39	42·0	51	47·6
16	25·7	28	35·7	40	42·5	52	48·1
17	26·7	29	36·4	41	43·0	53	48·5
18	27·7	30	37·1	42	43·5	54	48·9
19	28·6	31	37·7	43	44·0	55	46·3
20	29·5	32	38·3	44	44·5		
21	30·4	33	38·9	45	44·9		

Tabelle 24.

Kochpunkte der Essigsäure nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
17	9·2	24	14·3	31	21·4	38	31·2	45	44·7
18	9·8	25	15·2	32	22·6	39	33·0	46	46·9
19	10·5	26	16·2	33	23·9	40	34·8	47	49·2
20	11·2	27	17·1	34	25·2	41	36·7	48	51·5
21	11·9	28	18·1	35	26·6	42	38·6	49	53·8
22	12·7	29	19·2	36	28·1	43	40·6	50	56·2
23	13·5	30	20·3	37	29·6	44	42·6		

Propionsäure.

Siedepunkt korr. 140·8°, Schmelzpunkt —24°.

Für die Messung der Schmelztemperatur dieser wie auch der folgenden tiefschmelzenden Säuren wurde ein Schwefelkohlenstoffthermometer benutzt, dessen Angaben jedoch nur als Näherungswerte angesehen werden können.

Von einer Bestimmung mit der Quecksilberluftpumpe wurde bei der Propionsäure abgesehen, weil für die niederen Drucke bis etwa 15 mm die statischen Bestimmungen mit den dynamischen sehr gut übereinstimmen.

Tabelle 25. Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
11·5	44·7	19·8	53·5	27·9	60·2	41·3	68·0	55·8	74·0
13·2	46·2	21·4	54·9	29·7	61·2	43·7	69·0	58·1	74·9
14·0	47·2	22·5	55·9	31·9	62·6	45·6	69·8	61·8	76·2
15·2	48·9	23·5	56·7	33·6	*63·6	47·6	70·7	64·3	77·0
16·5	50·2	24·7	57·7	35·6	64·9	49·7	71·6	66·6	77·8
17·7	51·2	25·7	58·5	37·2	65·8	51·9	72·4	70·3	78·8
18·6	52·4	26·8	59·3	39·5	67·0	54·0	73·2	72·4	79·5

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 26. Dampfspannkraft der Propionsäure nach mm geordnet.

10	41·8	23	56·3	36	65·0	49	71·2	62	76·1
11	43·3	24	57·1	37	65·6	50	71·6	63	76·5
12	44·8	25	57·9	38	66·1	51	72·0	64	76·8
13	46·1	26	58·7	39	66·6	52	72·4	65	77·2
14	47·3	27	59·4	40	67·1	53	72·8	66	77·5
15	48·5	28	60·1	41	67·6	54	73·2	67	77·8
16	49·6	29	60·8	42	68·1	55	73·6	68	78·1
17	50·6	30	61·4	43	68·6	56	74·0	69	78·4
18	51·6	31	62·1	44	69·1	57	74·4	70	78·6
19	52·6	32	62·7	45	69·5	58	74·8	71	79·0
20	53·6	34	63·3	46	69·9	59	75·1	72	79·3
21	54·5	34	63·9	47	70·4	60	75·5	73	79·6
22	55·4	35	64·4	48	70·8	61	75·8	74	79·9
								75	80·2

Tabelle 27. Kochpunkte der Propionsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
44	11·5	50	16·3	56	22·7	62	30·9	68	41·7	74	56·0
45	12·2	51	17·3	57	23·9	63	32·5	69	43·9	75	58·7
46	13·0	52	18·3	58	25·1	64	34·2	70	46·1	76	61·6
47	13·7	53	19·3	59	26·5	65	36·0	71	48·5	77	64·6
48	14·6	54	20·4	60	27·9	66	37·8	72	50·9	78	67·7
49	15·4	55	21·5	61	29·4	67	39·8	73	53·5	79	71·0
										80	74·5

Normal-Buttersäure.

Siedepunkt korr. 163·5°, Schmelzpunkt — 6·7° C.

Die Säure wurde nach dem von uns angegebenen Verfahren von der von uns zuerst in ihr nachgewiesenen Metakrylsäure gereinigt.

Tabelle 28.

Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
0·1	30·3	6·4	58·5	11·7	66·7	20·7	76·5	36·0	86·6
0·3	35·8	6·7	58·4	12·0	67·5	21·0	76·7	36·9	87·1
0·6	35·5	6·7	58·9	12·2	67·4	22·7	78·0	38·5	87·9
0·6	39·0	7·2	59·8	12·7	68·4	23·6	78·8	39·8	88·6
0·9	41·0	7·8	61·0	12·8	68·7	23·7	78·8	41·3	89·3
1·0	40·5	8·0	61·4	12·9	68·3	24·7	79·6	43·2	90·1
1·2	41·2	8·5	62·7	13·9	69·5	25·8	80·5	45·0	90·9
1·6	43·7	8·9	62·8	14·0	69·5	26·7	81·0	47·0	91·8
2·0	46·0	9·1	62·5	14·4	70·3	27·2	81·3	49·1	92·7
2·5	46·7	9·3	63·8	14·8	70·5	28·6	82·1	51·0	93·5
2·9	49·0	9·4	63·7	15·8	71·8	29·1	82·6	43·1	94·3
3·1	49·7	9·5	63·5	15·9	71·7	29·4	82·7	55·4	95·2
3·5	51·8	9·9	64·8	17·0	73·0	30·8	83·7	58·0	96·1
3·8	51·7	10·0	64·3	17·2	73·1	32·2	84·5	60·7	97·1
4·3	53·7	10·5	65·7	17·4	73·3	32·5	84·6	63·4	97·9
4·8	55·4	10·9	66·3	18·2	74·1	33·6	85·3	67·3	99·1
5·2	55·4	11·0	65·7	19·2	75·1	34·8	86·1	71·8	100·5
5·8	56·9	11·5	66·6	20·1	75·9				

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 29.

Dampfspannkraft der Buttersäure nach mm geordnet.

0·5	35·5	11	66·1	26	80·5	41	89·1	56	95·4
1	39·6	12	67·4	27	81·1	42	89·6	57	95·7
1·5	42·7	13	68·6	28	81·8	43	90·0	58	96·1
2	45·3	14	69·8	29	82·5	44	90·5	59	96·5
2·5	47·3	15	70·9	30	83·1	45	91·0	60	96·8
3	49·1	16	72·0	31	83·7	46	91·4	61	97·2
3·5	50·7	17	73·0	32	84·3	47	91·8	62	97·5
4	52·2	18	73·9	33	84·9	48	92·3	63	97·8
4·5	53·6	19	74·9	34	85·5	49	92·7	64	98·2
5	54·9	20	75·8	35	86·1	50	93·1	65	98·5
6	57·3	21	76·6	36	86·6	51	93·5	66	98·8
7	59·4	22	77·4	37	87·1	52	93·9	67	99·1
8	61·4	23	78·2	38	87·6	53	94·3	68	99·4
9	63·1	24	79·0	39	88·1	54	94·6	69	99·8
10	64·7	25	79·8	40	88·6	55	95·0	70	100·1

Tabelle 30.

Kochpunkte der Buttersäure nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
35	0·4	48	2·7	61	7·8	75	19·1	88	38·7
36	0·6	49	3·0	62	8·3	76	20·3	89	40·8
37	0·7	50	3·3	63	8·9	77	21·4	90	42·9
38	0·8	51	3·6	64	9·6	78	22·6	91	45·1
39	0·9	52	3·9	65	10·2	79	24·0	92	47·4
40	1·0	53	4·3	66	10·9	80	25·3	93	49·8
41	1·2	54	4·6	67	11·7	81	26·8	94	52·3
42	1·4	55	5·0	68	12·5	82	28·3	95	54·9
43	1·5	56	5·4	69	13.3	83	29·9	96	57·7
44	1·7	57	5·8	70	14·1	84	31·5	97	60·5
45	1·9	58	6·3	71	15·1	85	33·1	98	63·5
46	2·1	59	6·8	72	16·0	86	34·9	99	66·5
47	2·4	60	7·3	73	17·0	87	36·9	100	69·8
				74	18·1				

Normal-Valeriansäure.

Siedepunkt korr. 184·4°, Schmelzpunkt —100°.

Bei Abkühlung der Normalvaleriansäure mittels Kohlensäure und Äther im Vakuum beginnt die Säure von etwa —60° an dickflüssig zu werden, jedoch erst bei —100° ist die Erstarrung so weit gediehen, dass die Säure am Thermometer festhaftend mit diesem aus den Gegefässen gezogen werden kann.

Tabelle 31.

Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
0	35·0	3·4	65·4	10·1	81·4	18·6	91·6	40·0	106·2
0	36·0	3·7	67·4	10·6	81·8	18·9	92·0	42·0	107·2
0·2	37·8	4·1	67·5	11·2	83·0	20·5	93·5	43·7	108·0
0·5	42·0	4·1	68·0	11·5	83·2	21·0	93·8	45·6	108·5
0·6	45·6	4·4	69·4	11·8	83·6	21·8	94·6	47·7	109·4
0·7	52·0	4·6	69·4	11·9	83·5	21·9	94·2	50·1	110·3
1·0	59·5	5·1	71·3	12·2	84·4	22·9	95·5	52·5	111·2
1·3	59·4	5·3	71·0	12·4	84·2	24·1	96·7	52·5	111·6
1·6	59·2	5·6	72·4	13·1	85·6	24·9	97·0	54·8	112·2
1·7	59·6	5·9	72·5	13·5	86·0	26·3	98·1	55·2	112·6
1·9	59·5	6·2	73·8	14·4	86·7	27·3	99·0	56·5	113·2
2·0	61·1	6·3	74·2	15·2	88·3	29·3	100·3	59·0	114·2
2·4	62·4	7·5	75·6	15·3	87·8	31·1	101·4	61·7	115·1
2·5	63·6	7·5	76·2	16·1	89·3	32·3	102.1	63·1	115·4
2·9	62·9	7·6	77·4	17·2	90·3	34·5	103·4	66·6	116·8
3·0	64·8	8·3	78·5	17·5	90·6	36·2	104·3		
3·3	66·3	9·1	79·6	17·9	90·9	38·7	105·6		

Mit 0 mm ist ein Druck bezeichnet, der sich am Manometer nicht mehr ablesen liess.

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 32.

Dampfspannkraft der Normal-Valeriansäure nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
0·5	50·4	13	85·4	28	99·4	43	107·5
1	55·0	14	86·6	29	100·1	44	108·0
1·5	58·3	15	87·8	30	100·7	45	108·4
2	60·7	16	88·9	31	101·3	46	108·9
2·5	62·9	17	90·0	32	101·9	47	109·3
3	64·7	18	91·0	33	102·5	48	109·7
4	67·9	19	92·0	34	103·1	49	110·1
5	70·5	20	93·0	35	103·7	50	110·5
6	72·9	21	93·9	36	104·2	51	110·9
7	75·1	22	94·8	37	104·7	52	111·3
8	77·1	23	95·6	38	105·2	53	111·7
9	79·1	24	96·4	39	105·7	54	112·1
10	80·8	25	97·2	40	106·2	55	112·5
11	82·4	26	98·0	41	106·6	56	112·8
12	84·0	27	98·7	42	107·1		

Tabelle 33.

Kochpunkt der Normal-Valeriansäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
45	0·1	71	5·2	85	12·7	99	27·4
50	0·5	72	5·6	86	13·5	100	28·9
55	1·0	73	6·0	87	14·3	101	30·4
60	1·8	74	6·5	88	15·2	102	32·1
61	2·0	75	6·9	89	16·1	103	33·8
62	2·3	76	7·4	90	17·0	104	35·6
63	2·5	77	7·8	91	18·0	105	37·6
64	2·8	78	8·4	92	19·0	106	39·6
65	3·1	79	8·9	93	20·0	107	41·8
66	3·4	80	9·5	94	21·1	108	44·0
67	3·7	81	10·1	95	22·2	109	46·3
68	4·0	82	10·7	96	23·4	110	48·6
69	4·4	83	11·4	97	24·7	111	51·0
70	4·8	84	12·0	98	26·0		

Normal-Kapronsäure.

Als Material stand uns nur ein unreines Produkt zur Verfügung. Die zur Reinigung desselben angewandte Methode beruhte darauf, dass die Baryumsalze der höheren Fettsäuren in Wasser schwer löslich sind und etwa noch in der Lösung vorhandene Anteile sich in Form saurer Salze durch eingeleitete Kohlensäure niederschlagen lassen.

Die auf diese Weise gereinigte Normal-Kapronsäure hatte
Siedep. korr. 205·7° Schmelzp. —5·2°.

Tabelle 34. Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
0·1	62·5	4·3	86·5	11·5	101·4	20·4	111·4	39·7	124·8
0·2	62·5	5·3	89·5	12·6	102·8	21·0	112·0	40·9	125·5
0·3	64·0	5·5	90·4	13·3	103·7	22·8	113·7	42·9	126·5
0·7	67·0	5·7	91·4	13·5	103·8	24·4	114·8	44·5	127·2
0·7	67·0	6·6	92·2	14·1	104·6	25·0	115·4	45·5	127·8
0·9	69·0	6·9	93·8	14·3	105·1	27·3	116·8	47·6	128·4
1·1	71·0	7·1	94·8	15·1	105·8	28·5	117·8	50·9	129·9
1·4	74·0	7·9	95·5	15·2	106·2	29·0	118·4	53·1	131·0
1·5	74·0	8·8	97·0	16·5	107·5	30·6	119·6	56·6	132·6
1·6	75·0	9·5	97·8	17·8	108·8	31·8	120·6	63·3	134·6
2·5	78·4	9·6	98·2	18·3	109·2	32·7	121·1	67·1	135·7
3·0	82·2	10·0	98·7	19·0	110·0	34·7	122·2	70·7	136·8
3·0	83·0	10·7	100·0	19·9	110·8	37·3	123·5	73·7	137·8
3·8	85·4	10·7	100·1						

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 35.

Dampfspannkraft der Normal-Kapronsäure nach mm geordnet.

0·5	65·4	9	97·4	22	113·0	35	122·4	48	129·0
1	70·8	10	99·0	23	113·8	36	123·0	49	129·5
1·5	74·5	11	100·5	24	114·6	37	123·6	50	129·9
2	77·5	12	101·9	25	115·5	38	124·2	51	130·4
2·5	80·0	13	103·3	26	116·3	39	124·7	52	130·8
3	82·2	14	104·6	27	117·0	40	125·2	53	131·3
3·5	84·3	15	105·8	28	117·8	41	125·8	54	131·7
4	86·1	16	107·0	29	118·5	42	126·2	55	132·1
4·5	87·7	17	108·1	30	119·2	43	126·7	56	132·6
5	89·2	18	109·1	31	119·9	44	127·1	57	133·0
6	91·7	19	110·2	32	120·6	45	127·6	58	133·4
7	93·8	20	111·1	33	121·2	46	128·1	59	133·9
8	95·7	21	112·1	34	121·8	47	128·6	60	134·3

Tabelle 36.

Kochpunkte der Normal-Kapronsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
60	0·2	91°	5·7mm	102	12·0mm	113	22·1mm	124°	38·2mm
65	0·4	92	6·1	103	12·8	114	23·4	125	40·2
70	0·9	93	6·6	104	13·6	115	24·6	126	42·3
75	1·5	94	7·1	105	14·4	116	25·9	127	44·4
80	2·5	95	7·6	106	15·2	117	27·2	128	46·6
85	3·6	96	8·2	107	16·0	118	28·5	129	48·8
86	3·9	97	8·8	108	16·9	119	30·0	130	51·0
87	4·2	98	9·4	109	17·9	120	31·4	131	53·3
88	4·5	99	10·0	110	18·9	121	33·0	132	55·6
89	4·9	100	10·6	111	19·9	122	34·7	133	58·0
90	5·3	101	11·3	112	21·0	123	36·4	134	60·3
								135	62·6

Normal-Heptilsäure.

Siedepunkt korr. 221·8°, Schmelzpunkt — 9·0°.

Tabelle 37. Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
0·4 mm	79·8°	3·3 mm	96·3°	10·8 mm	114·3°	18·8 mm	124·2°	33·0 mm	134·5°
0·4	81·7	4·3	99·0	10·8	114·5	19·5	124·3	34·1	135·2
0·8	80·6	4·4	99·8	11·2	114·8	20·0	125·6	36·7	136·8
1·1	85·6	4·7	101·9	12·1	116·3	20·9	125·6	38·8	137·9
1·2	85·1	5·3	103·0	13·3	118·4	21·4	127·0	40·2	138·8
1·6	87·6	5·5	104·3	14·3	118·5	22·2	126·8	42·4	139·7
1·6	88·0	5·7	105·4	14·5	118·6	23·1	127·8	42·7	140·0
1·7	91·0	6·3	105·2	14·5	119·4	23·3	127·9	44·2	140·6
1·7	91·5	6·8	107·0	14·9	119·2	24·2	128·5	47·6	142·3
1·8	91·0	7·2	107·6	15·4	119·9	25·6	129·7	49·1	142·8
2·0	89·4	8·2	110·0	15·4	120·4	25·9	129·7	50·0	143·6
2·1	90·2	8·4	110·7	15·8	120·5	27·2	130·7	51·5	144·2
2·1	92·0	8·9	111·0	16·5	121·3	28·3	131·6	54·1	145·2
2·4	92·0	9·5	112·5	17·4	122·2	29·1	132·1	55·4	145·8
2·5	94·3	10·0	112·6	18·0	122·8	30·6	132·9	61·4	147·9
2·8	93·8	10·4	113·5	18·5	123·2	32·0	134·0	65·3	149·5
3·2	96·6								

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 38. Dampfspannkraft der Normal-Heptylsäure nach mm geordnet.

1 mm	83·3°	12 mm	116·2°	23 mm	127·8°	34 mm	135·7°	45 mm	141·3°
2	90·6	13	117·5	24	128·6	35	136·1	46	141·8
3	95·3	14	118·7	25	129·3	36	136·7	47	142·4
4	99·1	15	119·8	26	130·1	37	137·2	48	142·9
5	102·3	16	121·0	27	130·8	38	137·8	49	143·3
6	105·1	17	122·1	28	131·5	39	138·3	50	143·8
7	107·4	18	123·1	29	132·2	40	138·8	51	144·3
8	109·5	19	124·1	30	132·9	41	139·3	52	144·8
9	111·4	20	125·1	31	133·6	42	139·8	53	145·3
10	113·2	21	126·1	32	134·2	43	140·3	54	145·8
11	114·8	22	127·0	33	134·8	44	140·8		

Tabelle 39. Kochpunkte der Normal-Heptylsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
80°	0·7 mm	94°	2·6 mm	107°	6·8 mm	120°	15·3 mm	133°	30·7 mm
81	0·7	95	2·9	108	7·2	121	16·2	134	32·3
82	0·8	96	3·1	109	7·7	122	17·1	135	34·0
83	0·9	97	3·4	110	8·2	123	18·1	136	35·7
84	1·1	98	3·7	111	8·8	124	19·2	137	37·5
85	1·2	99	4·0	112	9·3	125	20·2	138	39·4
86	1·3	100	4·3	113	9·9	126	21·3	139	41·2
87	1·4	101	4·6	114	10·6	127	22·5	140	43·3
88	1·6	102	4·9	115	11·3	128	23·7	141	45·3
89	1·7	103	5·2	116	12·0	129	25·0	142	47·3
90	1·9	104	5·6	117	12·8	130	26·4	143	49·4
91	2·0	105	6·0	118	13·6	131	27·8	144	51·4
92	2·2	106	6·4	119	14·4	132	29·2	145	53·5
93	2·4								

Normal-Kaprylsäure.

Siedepunkt korr. 237·5°, Schmelzpunkt + 15·1°.

Tabelle 40. Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
0	88·7	1·7	101·0	6·7	118·8	23·4	139·3	40·9	151·4
0·1	87·8	1·7	101·2	8·4	121·8	25·3	140·9	42·8	152·4
0·3	89·0	2·2	103·0	9·5	123·8	25·4	141·3	45·2	153·7
0·3	90·8	2·2	103·4	10·5	125·4	26·2	142·1	46·7	154·4
0·6	90·5	2·3	103·9	12·6	128·4	27·9	143·3	47·8	154·9
0·6	93·0	3·3	106·8	14·4	130·0	29·4	144·3	48·6	155·4
0·7	95·6	3·4	108·1	14·6	130·4	31·3	145·6	50·9	156·4
1·0	95·5	3·9	110·8	15·7	131·5	33·0	146·6	53·5	157·5
1·3	96·5	3·9	111·2	16·2	132·1	33·8	147·0	56·3	158·7
1.3	96·5	4·0	110·8	17·0	133·1	33·8	147·0	58·4	159·6
1·3	96·7	4·3	111·2	17·4	133·5	34·2	147·3	60·4	160·4
1·4	99·4	4·3	112·2	18·4	134·6	35·1	148·1	63·7	161·5
1·5	98·0	4·7	113·5	19·4	135·6	37·6	149·5	67·0	162·7
1·5	98·0	5·0	113·8	20·6	136·6	37·6	149·6	69·1	163·5
1·5	100·5	5·2	115·0	22·1	138·0	38·9	150·3	71·6	164·2
1·7	100·0	5·9	115·7	22·5	138·5	39·0	150·4		

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 41. Dampfspannkraft der Normal-Kaprylsäure nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
0·5	91·7	10	124·6	24	140·2	38	150·1	52	157·3
1	96·6	11	126·1	25	141·1	39	150·7	53	157·8
1·5	99·6	12	127·5	26	141·9	40	151·3	54	158·2
2	102·2	13	128·9	27	142·7	41	151·9	55	158·6
2·5	104·6	14	130·1	28	143·5	42	152·5	56	159·5
3	107·0	15	131·3	29	144·2	43	153·1	57	159·9
3·5	109·0	16	132·5	30	144·9	44	153·5	58	160·3
4	110·8	17	133·6	31	145·6	45	154·0	59	160·7
4·5	112·4	18	134·7	32	146·3	46	154·5	60	161·1
5	114·0	19	135·7	33	147·0	47	154·9	61	161·4
6	116·6	20	136·6	34	147·7	48	155·4	62	161·7
7	119·1	21	137·6	35	148·3	49	155·9	63	162·0
8	121·1	22	138·5	36	148·9	50	156·4	64	162·3
9	122·9	23	139·3	37	149·5	51	156·9	65	162·5
								66	162·8

Tabelle 42. Kochpunkte der Normal-Kaprylsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
95°	0·8mm	109°	3·5mm	123°	9·2mm	137°	20·9mm	150°	39·0mm
96	0·9	110	3·8	124	9·8	138	22·0	151	40·8
97	1·0	111	4·1	125	10·5	139	23·1	152	42·7
98	1·2	112	4·4	126	11·1	140	24·3	153	44·6
99	1·4	113	4·8	127	11·8	141	25·6	154	46·8
100	1·6	114	5·1	128	12·6	142	26·8	155	48·9
101	1·8	115	5·4	129	13·4	143	28·1	156	51·1
102	2·0	116	5·8	130	14·2	144	29·6	157	53·5
103	2·2	117	6·2	131	15·0	145	31·0	158	55·9
104	2·4	118	6·6	132	15·9	146	32·5	159	58·3
105	2·6	119	7·1	133	16·8	147	34·0	160	61·0
106	2·8	120	7·6	134	17·8	148	35·7	161	63·6
107	3·0	121	8·1	135	18·8	149	37·3	162	66·0
108	3·3	122	8·6	136	19·8				

Normal-Pelargonsäure.

Siedepunkt korr. 253·4°, Schmelzpunkt + 12·6°.

Tabelle 43. Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
0 mm	94·5°	2·1mm	113·6°	8·8mm	134·5°	19·0mm	148·9°	35·7mm	162·8°
0·1	95·5	2·4	116·0	9·5	135·8	19·4	149·2	36·9	163·8
0·2	98·4	2·5	117·4	10·1	136·8	20·4	150·2	39·3	165·1
0·2	99·2	3·1	120·4	10·6	137·6	21·5	151·4	41·0	166·0
0·5	102·5	3·4	121·8	12·1	140·1	22·7	152·6	43·4	167·1
0·7	104·0	4·1	123·4	12·7	141·1	23·8	153·6	45·9	168·2
0·7	104·2	4·4	125·0	12·8	141·2	24·9	154·4	48·0	169·1
0·8	107·3	5·4	127·8	13·2	141·7	26·9	155·4	51·2	170·4
0·9	108·5	5·4	128·2	13·7	142·4	27·1	156·2	54·1	171·5
1·0	107·2	6·6	131·2	14·4	143·4	28·0	157·1	56·9	172·6
1·6	111·4	6·8	131·2	16·2	145·6	29·1	158·1	58·5	173·2
1·6	113·2	7·6	133·4	16·5	146·0	30·6	159·2	64·1	175.0
1·7	113·3	7·7	133·9	17·6	147·2	32·2	160·3	68·1	176·3
1·8	113·5	8·7	134·3	18·5	148·2	34·6	161·8	69·6	177·0

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 44.

Dampfspannkraft der Normal-Pelargonsäure nach mm geordnet.

0·5mm	102·2°	9mm	135·3°	22mm	152·1°	35mm	162·6°	48mm	169·5°
1	107·8	10	136·9	23	153·1	36	163·2	49	169·9
1·5	111·1	11	138·6	24	154·0	37	163·8	50	170·3
2	114·5	12	140·1	25	154·9	38	164·4	51	170·7
2·5	117·4	13	141·5	26	155·8	39	165·0	52	171·1
3	119·6	14	143·0	27	156·6	40	165·5	53	171·5
3·5	121·9	15	144·2	28	157·4	41	166·0	54	171·9
4	123·6	16	145·5	29	158·2	42	166·5	55	172·3
4·5	125·3	17	146·7	30	159·0	43	167·1	56	172·7
5	126·8	18	147·9	31	159·8	44	167·6	57	173·1
6	129·3	19	149·0	32	160·5	45	168·1	58	173·4
7	131·5	20	150·0	33	161·3	46	168·6	59	173·8
8	133·5	21	151·1	34	162·0	47	169·1	60	174·1

Tabelle 45.

Kochpunkte der Normal-Pelargonsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
100°	0·3mm	134°	8·4mm	144°	15·2mm	154°	24·8mm	164°	38·8mm
105	0·7	135	9·0	145	16·1	155	26·0	165	40·6
110	1·2	136	9·6	146	16·9	156	27·2	166	42·5
115	2·0	137	10·2	147	17·8	157	28·4	167	44·5
120	3·0	138	10·9	148	18·6	158	29·7	168	46·7
125	4·4	139	11·6	149	19·6	159	31·0	169	49·1
130	6·3	140	12·2	150	20·5	160	32·5	170	51·5
131	6·8	141	13·0	151	21·5	161	34·0	171	54·6
132	7·3	142	13·7	152	22·6	162	35·5	172	56·9
133	7·8	143	14·5	153	23·7	163	37·1.		

Kaprinsäure.

Nach Angaben von Guthzeit[1]) wurde die angewandte Säure aus normalem Oktylalkohol durch Acetessigestersynthese gewonnen. Die nachstehenden Gleichungen veranschaulichen die Reaktionsfolge.

$$C_8H_{17}OH + JH = C_8H_{17}J + H_2O$$

Oktylalkohol + Jodwasserstoff = Oktyljodid + Wasser

$$C_8H_{17}J + CH_3COCHCOOC_2H_5Na = CH_3COCHCOOC_2H_5C_8H_{17} + NaJ$$

Oktyljodid + Natracetessigester = Oktylacetessigester + Natriumjodid

$$CH_3COCHCOOC_2H_5C_8H_{17} + 2KOH =$$

Oktylacetessigester + Kaliumhydroxyd =

$$C_9H_{19}COOK + CH_3COOK + C_2H_5OH$$

Kaliumkaprinat + Kaliumacetat + Alkohol

$$C_9H_{19}COOK + HCl = C_9H_{19}COOH + KCl$$

Kaliumkaprinat + Chlorwasserstoff = Kaprinsäure + Kaliumchlorid

Die so dargestellte Säure zeigte den korr. Siedepunkt 268·4° und schmolz bei 31·3°.

Tabelle 46. Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
0·1	116·3	2·8	133·1	9·6	151·8	14·4	158·6	28·8	172·7
0·2	118·2	3·0	135·1	10·0	152·8	15·1	159·5	30·2	173·6
0·2	120·8	3·5	135·7	10·2	152·8	15·5	160·1	31·6	174·6
0·4	120·8	3·9	138·1	10·6	153·7	16·0	160·7	33·3	175·9
0·5	120·8	4·0	138·3	10·8	154·0	16·4	161·2	34·8	176·9
0·6	122·0	4·9	141·1	11·0	154·2	17·5	162·7	36·9	178·1
0·6	122·5	5·7	143·5	11·3	154·6	18·6	164·0	38·8	179·1
1·2	124·6	5·8	143·0	11·6	155·0	19·8	165·2	41·0	180·5
1·2	126·7	6·7	144·9	11·8	155·4	21·0	166·3	44·1	182·1
1·4	125·1	7·5	147·0	12·4	156·2	21·8	167·2	46·1	183·0
1·6	126·5	7·6	146·6	12·8	157·0	22·7	168·2	48·3	183·9
2·0	129·9	7·9	148·2	13·2	157·2	23·9	169·3	50·4	184·9
2·1	130·6	8·6	149·6	13·6	158·2	25·1	170·3	52·4	185·8
2·6	132·1	9·0	150·8	13·8	158·1	26·3	171·2	55·3	187·1
2·6	134·1	9·0	151·0	14·2	158·4	27·5	171·7		

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 47.

Dampfspannkraft der Kaprinsäure nach mm geordnet.

0·5	120·3	3·5	136·8	8	148·4	14	158·2	20	165·0
1	124·5	4	138·5	9	150·3	15	159·5	21	166·0
1·5	127·8	4·5	140·0	10	152·0	16	160·7	22	167·0
2	130·5	5	141·4	11	153·7	17	161·8	23	167·9
2·5	132·9	6	144·0	12	155·3	18	163·0	24	168·8
3	134·9	7	146·3	13	156·8	19	164·0	25	169·9

[1]) Lieb. Ann. **204**, 1. 1880.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
26	170·5	33	175·6	40	179·8	47	183·4	54	186·5
27	171·3	34	176·3	41	180·4	48	183·9	55	186·9
28	172·1	35	176·9	42	180·9	49	184·3	56	187·3
29	172·8	36	177·5	43	181·4	50	184·8	57	187·7
30	173·5	37	178·2	44	181·9	51	185·2	58	188·1
31	174·2	38	178·7	45	182·4	52	185·6	59	188·5
32	174·9	39	179·3	46	182·9	53	186·1	60	188·9
								61	189·3

Tabelle 48.

Kochpunkte der Kaprinsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
120	0·5	134	2·8	148	7·8	162	17·1	176	33·6
121	0·6	135	3·0	149	8·3	163	18·0	177	35·1
122	0·7	136	3·3	150	8·8	164	19·0	178	36·8
123	0·8	137	3·6	151	9·4	165	20·0	179	38·5
124	0·9	138	3·9	152	10·0	166	21·0	180	40·2
125	1·1	139	4·2	153	10·6	167	22·0	181	42·2
126	1·2	140	4·5	154	11·2	168	23·1	182	44·2
127	1·4	141	4·8	155	11·8	169	24·2	183	46·2
128	1·5	142	5·2	156	12·5	170	25·4	184	48·3
129	1·7	143	5·6	157	13·2	171	26·6	185	50·5
130	1·9	144	6·0	158	13·9	172	27·9	186	52·8
131	2·1	145	6·4	159	14·6	173	29·3	187	55·2
132	2·3	146	6·9	160	15·4	174	30·7	188	57·7
133	2·5	147	7·3	161	16·3	175	32·1	189	60·2
								190	62·9

2. Isofettsäuren.

Isobuttersäure.

Siedepunkt korr. 154·1°, Schmelzpunkt — 47°.

Tabelle 49. Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
1·2mm	27·0°	4·2mm	43·0°	8·5mm	52·6°	14·6mm	61·2°	33·4mm	76·5°
1·4	28·0	4·3	42·8	9·2	53·6	15·8	62·7	36·0	77·9
1·6	29·5	4·4	43·4	9·5	54·4	16·0	62·9	38·0	79·0
2·2	34·0	4·8	44·8	9·9	55·0	17·2	64·1	39·0	79·6
2·2	35·0	5·2	45·0	10·8	56·0	17·8	64·8	40·3	80·3
2·6	37·0	5·4	45·8	10·9	56·4	19·2	66·1	41·7	80·8
2·7	36·8	5·5	46·6	11·8	57·4	20·9	67·5	45·1	82·5
2·9	37·5	6·0	47·0	12·8	58·8	22·1	68·6	47·0	83·2
3·2	39·0	6·0	47·2	13·3	59·3	23·6	69·8	50·0	84·4
3·3	39·4	6·2	48·2	14·1	60·4	25·2	71·0	52·7	85·6
3·5	39·4	6·7	49·0	12·2	58·4	26·2	71·8	55·0	86·3
3·5	40·8	7·4	50·4	12·6	59·0	27·4	72·8	58·3	87·4
4·0	42·0	7·5	50·0	12·8	59·0	30·9	75·0	59·2	87·9
4·1	42·6	8·2	51·8	13·2	59·6				

Die beiden Versuchsreihen, die mit der Buttersäure unter Anwendung der Wasserluftpumpe einerseits und der Quecksilberluftpumpe andererseits angestellt wurden, sind durch einen Zeitraum von mehr als $1^1/_2$ Jahren voneinander getrennt, das sehr gute ineinander Übergehen der beiden Kurventeile giebt einen neuen ungesuchten und darum so wertvollen Beweis für die Berechtigung der angewandten Methoden.

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 50.

Dampfspannkraft der Isobuttersäure nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
1 mm	24·0°	9mm	53·4°	21mm	67·5°	33mm	76·1°	45mm	82·3°
1·5	30·0	10	55·0	22	68·3	34	76·7	46	82·7
2	33·6	11	56·5	23	69·2	35	77·3	47	83·1
2·5	36·3	12	57·9	24	70·0	36	77·9	48	83·5
3	38·5	13	59·2	25	70·7	37	78·5	49	83·9
3·5	40·5	14	60·5	26	71·5	38	79·0	50	84·4
4	42·2	15	61·8	27	72·3	39	79·5	51	84·7
4·5	43·7	16	62·8	28	73·0	40	80·0	52	85·1
5	45·0	17	63·8	29	73·6	41	80·5	53	85·5
6	47·5	18	64·8	30	74·3	42	81·0	54	85·9
7	49·8	19	65·7	31	74·9	43	81·4	55	86·3
8	51·7	20	66·8	32	75·5	44	81·8		

Tabelle 51.

Kochpunkte der Isobuttersäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
27°	1·2mm	39°	3·1mm	51°	7·6mm	63°	16·1mm	75°	31·0mm
28	1·3	40	3·4	52	8·2	64	17·1	76	32·6
29	1·4	41	3·6	53	8·8	65	18·1	77	34·3
30	1·5	42	3·9	54	9·4	66	19·2	78	36·1
31	1·6	43	4·3	55	10·0	67	20·3	79	38·0
32	1·75	44	4·6	56	10·7	68	21·4	80	40·0
33	1·9	45	5·0	57	11·4	69	22·6	81	42·0
34	2·1	46	5·4	58	12·1	70	23·9	82	44·3
35	2·3	47	5·8	59	12·6	71	25·2	83	46·8
36	2·5	48	6·2	60	13·4	72	26·5	84	49·2
37	2·7	49	6·7	61	14·3	73	27·9	85	51·6
38	2·9	50	7·1	62	15·2	74	29·4	86	54·0

Isovaleriansäure.

Siedepunkt korr. 175·1°, Schmelzpunkt —36°.

Wie schon gesagt ist die unter dem Namen Isovaleriansäure allbekannte Säure aus Isoamylalkohol kein einheitliches Produkt, sondern, wie Erlenmeyer[1]) vermutete und Conrad und Bischoff[2]) nachge-

[1]) Lieb. Ann. **160**, 299. 1871.

[2]) Lieb. Ann. **204**, 157. 1880.

wiesen haben, ein Gemenge von Isopropylessigsäure und Methyläthylessigsäure, es wäre also wohl richtiger gewesen, die Säure von der Untersuchung ganz auszuschliessen, da aber alle früheren und späteren Forscher gerade dieses Säurengemenge auch untersucht haben, so folgten wir auch jetzt wieder ihrem Beispiel. Dass die Säure ihres nicht einheitlichen Charakters wegen uns noch im besonderen zur Kontrolle der angewandten Methoden dienlich schien, haben wir schon früher bemerkt.

Tabelle 52.

Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
0·8mm	49·3°	4·0mm	61·8°	12·7mm	77·1°	19·8mm	85·0°	32·4mm	93·8°
1·1	49·9	4·2	62·0	12·7	78·6	20·1	85·2	33·0	93·8
1·1	50·4	4·2	63·1	13·2	77·7	20·8	85·6	33·1	94·2
1·3	50·9	4·3	62·0	13·2	78·9	21·1	85·8	33·3	94·2
1·3	51·7	4·4	63·1	13·7	78·3	21·4	86·4	33·5	94·4
1·3	49·8	4·6	63·4	14·0	78·3	21·9	86·4	34·3	94·8
1·4	51·1	4·8	64·5	14·0	79·7	21·9	86·6	34·8	95·0
1·4	52·7	5·0	65·0	14·7	80·7	22·5	87·0	36·6	96·0
1·4	51·7	5·3	65·1	14·8	79·5	22·6	87·2	37·8	96·6
1·6	52·3	5·5	65·3	15·2	80·1	22·9	88·0	39·1	97·4
1·6	52·7	5·8	66·9	15·4	81·5	23·2	87·6	40·5	97·8
1·6	53·6	6·1	67·2	15·5	80·5	23·2	88·7	40·6	97·8
1·7	53·4	6·3	67·7	15·7	80·9	23·4	87·9	41·4	98·4
2·1	53·5	6·4	68·5	16·4	81·5	23·6	87·8	41·8	98·6
2·2	54·5	7·0	69·5	16·6	81·6	23·7	87·8	42·2	98·8
2·4	55·1	7·2	70·0	16·6	81·8	24·3	88·2	43·4	99·2
2·4	56·3	7·8	70·9	16·9	83·0	24·9	88·6	43·4	99·6
2·4	56·5	8·0	71·5	17·2	82·0	25·6	89·2	44·2	99·6
2·5	57·4	8·6	72·5	17·2	82·0	26·4	90·0	45·1	100·1
2·9	57·1	8·8	72·9	17·3	82·4	26·5	89·6	45·1	100·4
2·9	57·9	8·8	72·9	17·4	82·6	27·4	90·2	46·0	100·6
3·0	57·7	9·6	74·5	17·8	83·0	28·1	90·8	46·9	101·0
3·2	59·1	9·7	74·2	18·0	83·2	29·0	91·4	48·4	101·4
3·2	59·1	10·3	75·5	18·1	83·0	29·2	91·8	49·5	101·9
3·5	58·9	10·8	76·3	18·4	83·4	30·8	92·8	50·6	102·4
3·6	59·4	11·5	76·9	18·9	84·2	31·3	93·0	51·9	103·2
3·7	60·3	11·6	77·5	19·0	84·2	31·8	93·2	53·4	103·6
3·7	60·7	12·3	77·9	19·1	84·0	31·8	93·4	54·6	104·2

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 53.

Spannkraft der Isovaleriansäure nach mm geordnet.

1 mm	50·0°	4 mm	62·2°	9mm	72·5°	15mm	80·4°	21mm	86·1°
1·5	52·5	4·5	63·7	10	74·0	16	81·5	22	86·9
2	54·8	5	65·0	11	75·4	17	82·5	23	87·7
2·5	56·9	6	67·3	12	76·7	18	83·5	24	88·4
3	58·9	7	69·2	13	78·0	19	84·4	25	89·2
3·5	60·6	8	71·0	14	79·2	20	85·3	26	89·8

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
27mm	90·5°	33mm	94·7°	39mm	97·7°	45mm	100·6°	50mm	102·9°
28	91·2	34	95·2	40	98·2	46	101·0	51	103·3
29	91·8	35	95·7	41	98·7	47	101·5	52	103·8
30	92·4	36	96·2	42	99·2	48	101·9	53	104·2
31	93·6	37	96·8	43	99·6	49	102·4	54	104·8
32	94·1	38	97·2	44	100·1				

Tabelle 54

Kochpunkte der Isovaleriansäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
50°	1·0mm	61°	3·6mm	72°	8·6mm	83°	17·5mm	94°	32·7mm
51	1·2	62	3·9	73	9·3	84	18·5	95	34·6
52	1·4	63	4·3	74	10·0	85	19·6	96	36·5
53	1·6	64	4·6	75	10·7	86	20·8	97	38·5
54	1·8	65	5·0	76	11·4	87	22·1	98	40·6
55	2·1	66	5·4	77	12·2	88	23·4	99	42·7
56	2·3	67	5·9	78	13·0	89	24·8	100	44·8
57	2·5	68	6·4	79	13·8	90	26·2	101	46·9
58	2·8	69	6·9	80	14·7	91	27·8	102	49·1
59	3·0	70	7·4	81	15·5	92	29·3	103	51·3
60	3·3	71	8·0	82	16·5	93	30·9	104	53·5
								105	55·8

Diese Versuche wurden in Gemeinschaft mit den Herren Ochs und von Silany angestellt.

Isokapronsäure.

Siedepunkt korr. 207·7°, Schmelzpunkt —35°.

Tabelle 55.

Beobachtungen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
0 mm	55·3°	5·0mm	83·2°	11·6mm	97·0°	19·2mm	105·6°	37·3mm	118·7°
0·2	58·2	5·1	83·1	11·6	97·0	19·4	106·2	39·5	120·4
2·1	73·6	5·4	83·7	11·9	97·5	19·5	106·2	40·9	121·1
2·4	74·4	5·7	84·6	12·2	98·1	19·7	107·0	41·5	121·4
2·6	75·0	5·8	84·9	13·4	99·2	21·1	107·9	43·7	122·4
2·9	74·6	6·9	87·3	13·5	99·3	22·8	109·1	45·1	123·0
3·1	76·6	7·2	88·5	13·5	99·6	23·8	110·2	46·9	123·9
3·1	78·6	7·7	89·6	13·8	99·9	25·2	111·0	50·1	125·2
3·2	77·0	8·2	90·6	14·5	100·8	26·2	111·8	52·1	126·3
3·5	79·3	8·8	91·7	15·0	101·3	26·2	112·4	54·9	127·3
4·0	80·6	8·9	91·9	15·2	101·9	27·3	113·2	56·8	128·1
4·6	81·6	9·8	94·6	16·2	102·7	29·5	114·3	58·7	128·6
4·6	81·8	11·0	95·9	17·8	104·6	30·4	115·2	61·1	129·3
4·9	82·6	11·4	97·1	18·8	105·4	32·2	116·2	62·4	129·6
5·0	83·0	11·5	96·4	18·8	105·6	34·1	116·7	62·7	130·0
						34·9	117·5	72·7	133·2

Aus der Kurve abgelesen.

Tabelle 56.

Dampfspannkraft der Isokapronsäure nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
1 mm	66.5°	13 mm	98.8°	25 mm	111.2°	38 mm	119.6°
2	72.0	14	100.1	26	112.0	39	120.1
3	76.3	15	101.4	27	112.7	40	120.6
4	79.9	16	102.6	28	113.4	41	121.1
5	83.0	17	103.7	29	114.2	42	121.6
6	85.5	18	104.7	30	114.9	43	122.1
7	87.9	19	105.8	31	115.5	44	122.6
8	90.0	20	106.8	32	116.1	45	123.1
9	92.0	21	107.7	33	116.7	46	123.5
10	93.9	22	108.6	34	117.3	47	124.0
11	95.6	23	109.5	35	117.9	48	124.5
12	97.2	24	110.4	36	118.4	49	124.9
				37	119.0	50	125.3

Tabelle 57.

Kochpunkte der Isokapronsäure nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
55°	0 mm	88°	7.0 mm	101°	14.7 mm	114°	29.0 mm
60	0.3	89	7.5	102	15.5	115	30.5
65	0.8	90	8.0	103	16.4	116	32.1
70	1.5	91	8.5	104	17.3	117	33.8
75	2.6	92	9.0	105	18.2	118	35.6
80	4.0	93	9.5	106	19.2	119	37.4
81	4.3	94	10.0	107	20.2	120	39.3
82	4.7	95	10.6	108	21.3	121	41.2
83	5.0	96	11.2	109	22.4	122	43.2
84	5.4	97	11.8	110	23.5	123	45.4
85	5.8	98	12.5	111	24.7	124	47.5
86	6.2	99	13.2	112	26.0	125	49.7
87	6.6	100	13.9	113	27.5	126	51.8

Gemische von Säuren und Wasser.

Um den schon so ausgedehnten Bericht nach Möglichkeit einzuschränken wollen wir bei den nun folgenden Säure- und Wassergemischen auch noch die Mitteilung der Beobachtungen unterdrücken und uns begnügen, die Endresultate mitzuteilen. Die Interessenten finden ja alle Einzelheiten in der Originalarbeit.

1. Gemische von Ameisensäure mit Wasser.

Die bei niederen Temperaturen verhältnismässig hohen Drucke verboten das Anwenden der Quecksilberluftpumpe.

Ameisensäure 89·53 %, Wasser 10·47 %.

Siedepunkt korr. 106·5°.

Tabelle 58.

Dampfspannkraft des Gemenges nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
9	4·7	18	16·3	27	23·8	36	29·3	45	33·9
10	6·4	19	17·3	28	24·5	37	29·9	46	34·3
11	8·0	20	18·2	29	25·2	38	30·4	47	34·8
12	9·4	21	19·0	30	25·8	39	30·9	48	35·2
13	10·7	22	19·9	31	26·5	40	31·4	49	35·7
14	12·0	23	20·7	32	27·1	41	31·9	50	36·1
15	13·1	24	21·5	33	27·7	42	32·4	51	36·6
16	14·2	25	22·3	34	28.2	43	32.9	52	37·0
17	15·3	26	23·1	35	28·9	44	33·4	53	37·4

Tabelle 59.

Kochpunkte des Gemenges nach ° geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
5°	9·1mm	12°	13·9mm	19°	20·9mm	26°	30·1mm	33°	43·1mm
6	9·7	13	14·8	20	22·1	27	31·8	34	45·2
7	10·3	14	15·7	21	23·3	28	33·5	35	47·4
8	11·0	15	16·7	22	24·5	29	35·3	36	49·7
9	11·6	16	17·7	23	25·8	30	37·2	37	52·0
10	12·4	17	18·7	24	27·2	31	39·1	38	54·3
11	13·1	18	19·8	25	28.6	32	41·1	39	56·7
								40	59·1

Ameisensäure 70·49 %, Wasser 29·51 %.

Siedepunkt korr. 107·6°.

Tabelle 60.

Dampfspannkraft des Gemenges nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
10mm	13·4°	21mm	26·1°	32mm	33·5°	42mm	38·5°	52mm	42·6°
11	15·2	22	26·9	33	34·1	43	39·0	53	42·9
12	16·6	23	27·7	34	34·6	44	39·4	54	43·3
13	18·0	24	28·4	35	35·1	45	39·9	55	43·7
14	19·2	25	29·1	36	35·6	46	40·3	56	44·1
15	20·3	26	29·8	37	36·1	47	40·7	57	44·4
16	21·4	27	30·4	38	36·6	48	41·1	58	44·7
17	22·5	28	31·1	39	37·1	49	41·5	59	45·1
18	23·4	29	31·7	40	37·6	50	41·8	60	45·4
19	24·3	30	32·3	41	38·1	51	42·2	61	45·7
20	25·2	31	32·9						

Tabelle 61. Kochpunkte des Gemenges nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
13°	9·6mm	19°	13·8mm	25°	19·7mm	31°	27·9mm	38°	40·8mm
14	10·2	20	14·6	26	20·8	32	29·5	39	43·0
15	10·8	21	15·5	27	22·1	33	31.1	40	45·3
16	11·5	22	16·4	28	23·4	34	33·9	41	47.9
17	12·2	23	17·5	29	24·8	35	34·8	42	50·5
18	13·0	24	18·5	30	26·3	36	36·7	43	53·2
						37	38·7	44	56·0

Ameisensäure 49·36%, Wasser 50·64%.

Siedepunkt korr. 105·0°.

Tabelle 62. Dampfspannkraft des Gemenges nach mm geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
10mm	13·1°	18mm	23·1°	26mm	29·4°	34mm	34·2°	42mm	38·0°
11	14·7	19	24·1	27	30·2	35	34·7	43	38·5
12	16·2	20	25·0	28	30·8	36	35·2	44	38·9
13	17·5	21	25·8	29	31·4	37	35·7	45	39·3
14	18·8	22	26·6	30	32·0	38	36·2	46	39·7
15	20·0	23	27·4	31	32·6	39	36·7	47	40·1
16	21·1	24	28·1	32	33·2	40	37·2	48	40·5
17	22·1	25	28·8	33	33·7	41	37·6	49	40·9
								50	41·3

Tabelle 63. Kochpunkte des Gemenges nach °C. geordnet.

13°	9·9mm	19°	14·1mm	25°	20·0mm	31°	28·3mm	37°	39·6mm
14	10·5	20	14·9	26	21·2	32	30·0	38	41·9
15	11·1	21	15·8	27	22·5	33	31·8	39	44·2
16	11·8	22	16·8	28	23·9	34	33·6	40	46·6
17	12·5	23	17·8	29	25·3	35	35·5	41	49·1
18	13·3	24	18·9	30	26·8	36	37·5		

2. Gemische von Essigsäure mit Wasser.

Auch bei diesen Messungen verbot sich die Anwendung der Quecksilberluftpumpe.

Essigsäure 75·00%, Wasser 25·00%.

Siedepunkt korr. 104·8°.

Tabelle 64. Dampfspannkraft des Gemenges nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
12mm	16·3°	20mm	24·4°	28mm	30·2°	36mm	34·5°	44mm	38·1°
13	17·7	21	25·2	29	30·8	37	35·0	45	38·5
14	18·7	22	26·0	30	31·4	38	35·4	46	39·0
15	19·8	23	26·8	31	31·9	39	35·9	47	39·4
16	20·8	24	27·5	32	32·5	40	36·4	48	39·8
17	21·8	25	28·2	33	33·0	41	36·8	49	40·2
18	22·7	26	28·9	34	33·5	42	37·2	50	40·6
19	23·5	27	29·5	35	34·0	43	37·7	51	41·0

Tabelle 65.

Kochpunkte eines Gemenges nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
16°	11·8mm	21°	16·2mm	26°	21·9mm	31°	29·3mm	36°	39·1mm
17	12·6	22	17·3	27	23·2	32	31·1	37	41·3
18	13·4	23	18·4	28	24·6	33	32·9	38	43·5
19	14·3	24	19·5	29	26·1	34	34·9	39	46·0
20	15·2	25	20·7	30	27·7	35	37·0	40	48·5

Essigsäure 50·95 %, Wasser 49·05 %.

Siedepunkt korr. 102·2°.

Tabelle 66.

Dampfspannkraft des Gemenges nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
12mm	15·2°	20mm	23·6°	28mm	29·2°	36mm	33·5°	44mm	37·1°
13	16·5	21	24·4	29	29·8	37	34·0	45	37·5
14	17·8	22	25·1	30	30·3	38	34·4	46	37·9
15	18·9	23	25·9	31	30·9	39	34·9	47	38·3
16	20·0	24	26·6	32	31·4	40	35·3	48	38·7
17	20·9	25	27·3	33	32·0	41	35·8	49	39·1
18	21·9	26	28·0	34	32·5	42	36·2	50	39·5
19	22·7	27	28·6	35	33·0	43	36·7	51	39·9

Tabelle 67. Kochpunkte des Gemenges nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
15°	11·9mm	21°	17·0mm	27°	24·5mm	32°	33·0mm	37°	43·7mm
16	12·6	22	18·1	28	26·0	33	35·0	38	46·1
17	13·4	23	19·3	29	27·6	34	37·0	39	48·6
18	14·2	24	20·5	30	29·3	35	39·1	40	51·2
19	15·1	25	21·8	31	30·1	36	41·3	41	53·8
20	16·0	26	23·1						

Essigsäure 19·95 %, Wasser 80·05 %.

Siedepunkt korr. 100·9°.

Tabelle 68.

Dampfspannkraft des Gemenges nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
11mm	13·4°	20mm	22·8°	28mm	28·4°	36mm	32·7°	44mm	36·3°
12	14·8	21	23·6	29	29·1	37	33·2	45	36·7
13	15·1	22	24·3	30	29·6	38	33·7	46	37·1
14	17·3	23	25·1	31	30·1	39	34·1	47	37·4
15	18·3	24	25·8	32	30·7	40	34·6	48	37·9
16	19·3	25	26·5	33	31·2	41	35·0	49	38·3
17	20·3	26	27·1	34	31·8	42	35·4	50	38·7
18	21·2	27	27·8	35	32·2	43	35·9	51	39·0
19	22·0								

Tabelle 69.

Kochpunkte des Gemenges nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
13°	10·8mm	19°	15·9mm	25°	22·9mm	31°	32·5mm	36°	43·3mm
14	11·5	20	16·9	26	24·3	32	34·5	37	45·8
15	12·2	21	17·9	27	25·8	33	36·6	38	48·3
16	13·1	22	19·0	28	27·3	34	38·8	39	51·0
17	13·9	23	20·2	29	28·9	35	41·0	40	53·8
18	14·8	24	21·5	30	30·7				

Gemische mehrerer Säuren.

1. Essigsäure und Buttersäure.

Siedepunkt korr. 137·8°.

In diesem Fall und in allen folgenden sind die Säuren stets im Verhältnis ihrer Molekulargewichte miteinander gemischt und wurde auch hierbei von der Anwendung der Quecksilberluftpumpe abgesehen.

Tabelle 70.

Dampfspannkraft des Gemenges nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
13mm	39·0°	21mm	48·2°	29mm	54·3°	37mm	58·9°	45mm	62·9°
14	40·1	22	49·2	30	55·0	38	59·5	46	63·4
15	41·5	23	50·0	31	55·6	39	59·9	47	63·8
16	42·9	24	50·8	32	56·2	40	60·4	48	64·3
17	44·0	25	51·6	33	56·8	41	60·9	49	64·8
18	45·2	26	52·3	34	57·4	42	61·4	50	65·3
19	46·2	27	53·0	35	57·9	43	61·9	51	65·8
20	47·2	28	53·7	36	58·4	44	62·4	52	66·2

Tabelle 71.

Kochpunkte des Gemenges nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
39°	13·1mm	45°	17·8mm	51°	24·3mm	57°	33·4mm	62°	43·1mm
40	13·8	46	18·8	52	25·5	58	35·2	63	45·2
41	14·5	47	19·8	53	26·9	59	37·1	64	47·2
42	15·3	48	20·8	54	28·4	60	39·1	65	49·3
43	16·1	49	21·9	55	30·0	61	41·1	66	51·5
44	17·0	50	23·0	56	31·6				

2. Essigsäure, Buttersäure und Normal-Valeriansäure.

Siedepunkt korr. 149·9 °.

Tabelle 72.

Dampfspannkraft des Gemenges nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
13mm	47·1 °	21mm	56·8 °	29mm	63·9 °	37mm	69·4 °	45mm	73·8 °
14	48·5	22	57·8	30	64·6	38	69·9	46	74·3
15	49·9	23	58·8	31	65·4	39	70·5	47	74·8
16	51·2	24	59·7	32	66·1	40	71·1	48	75·3
17	52·4	25	60·6	33	66·8	41	71·7	49	75·8
18	53·6	26	61·5	34	67·5	42	72·2	50	76·3
19	54·8	27	62·3	35	68·1	43	72·8	51	76·7
20	55·8	28	63·1	36	68·7	44	73·3	52	77·1

Tabelle 73.

Kochpunkte des Gemenges nach ° geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
48 °	13·8mm	54 °	18·5mm	60 °	24·5mm	66 °	32·0mm	72 °	41·7mm
49	14·5	55	19·4	61	25·7	67	33·5	73	43·5
50	15·3	56	20·4	62	26·8	68	35·1	74	45·4
51	16·1	57	21·4	63	28·0	69	36·5	75	47·5
52	16·8	58	22·4	64	29·3	70	38·2	76	49·6
53	17·7	59	23·4	65	30·6	71	39·9	77	51·8

3. Essigsäure, Buttersäure, Normal-Valeriansäure und Isokapronsäure.

Siedepunkt korr. 160·7 °.

Tabelle 74.

Dampfspannkraft des Gemenges nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
12mm	55·2 °	22mm	67·1 °	32mm	74·9 °	42mm	80·7 °	52mm	85·7 °
13	56·7	23	68·0	33	75·5	43	81·2	53	86·2
14	58·1	24	68·8	34	76·1	44	81·8	54	86·7
15	59·5	25	69·7	35	76·7	45	82·3	55	87·1
16	60·7	26	70·5	36	77·3	46	82·8	56	87·5
17	61·9	27	71·3	37	77·9	47	83·3	57	88·0
18	63·0	28	72·1	38	78·5	48	83·8	58	88·4
19	64·1	29	72·8	39	79·1	49	84·3	59	88·9
20	65·1	30	73·5	40	79·6	50	84·8	60	89·3
21	66·1	31	74·2	41	80·2	51	85·2	61	89·7
								62	90·1

Tabelle 75.

Kochpunkte des Gemenges nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
55°	11·9mm	62°	17·1mm	69°	24·2mm	76°	33·7mm	83°	46·4mm
56	12·6	63	18·0	70	25·4	77	35·5	84	48·5
57	13·2	64	18·9	71	26·6	78	37·2	85	50·5
58	13·9	65	19·9	72	27·9	79	38·9	86	52·5
59	14·6	66	20·9	73	29·3	80	40·7	87	54·7
60	15·4	67	21·9	74	30·6	81	42·6	88	57·0
61	16·2	68	23·0	75	32·1	82	44·5	89	59·3
								90	61·6

In dem vorliegenden Bericht, über den bisher abgeschlossenen ersten Teil unserer Studien, haben wir uns, wie ersichtlich, der allergrössten Kürze befleissigt.

Wir haben all das, was wir über Apparate und Methoden zur Erzielung der mitgeteilten Resultate in unserer ausführlichen Abhandlung gebracht haben, vollkommen unterdrückt, desgleichen haben wir es unterlassen, hier in dem Auszug über die Beobachtungen, die wir über die Spannkräfte der Salzlösungen, der Monochloressigsäure und deren Gemenge mit Normal-Valeriansäure gemacht haben, abzuhandeln; es schien uns als hätten wir ohnedem schon den Raum der Zeitschrift übermässig in Anspruch genommen.

Wie in der Originalmitteilung selbst begnügen wir uns auch hier mit der Veröffentlichung des von uns gesammelten Materiales. Die Mitteilung der abzuleitenden Resultate wird erst in dem Bericht über die zweite Abhandlung unserer Arbeit, die sich mit der Zusammenstellung, rechnerischen Durchforschung und dem kritischen Vergleich des gesammelten Materials beschäftigt, erfolgen. Nur das eine wollen wir auch hier schon bemerken: Volta-Daltons Gesetz hat für die homologen Fettsäuren so wenig Geltung wie für die fetten Alkohole, C. G. Schmidts gegenteilige Behauptung ist falsch.

Basel, 18. Oktober 1893.

Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze.

Von

Max Bodenstein.

(Mit 10 Textfiguren.)

Während der zeitliche Verlauf chemischer Reaktionen, welche sich in Lösungen abspielen, in zahlreichen Fällen mit grosser Exaktheit sich hat verfolgen lassen, ist dies für die Umsetzung gasförmiger Stoffe mit meist unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden. Den einzigen Fall, in welchem die Reaktion eines Gasgemisches einen regulären zeitlichen Verlauf hat erkennen lassen, bildete bis in die neueste Zeit das von Bunsen und Roscoe untersuchte Chlorknallgas. Die äusserst einfache Gesetzmässigkeit, zu welcher die beiden Forscher in ihrer klassischen Untersuchung gelangten, ist ebenso bekannt wie die unendlichen Schwierigkeiten, welche sie zur Erreichung ihres Zieles überwinden mussten. Van't Hoff[1]), sowie später Viktor Meyer in Gemeinschaft mit Krause und Askenasy[2]) haben später langwierige und umfangreiche Untersuchungen angestellt, um den zeitlichen Verlauf der Reaktion bei langsamer Verbrennung von Knallgas zu ermitteln, aber, wie bekannt, völlig regellose Zahlen erhalten, die sie zu der Ansicht führten, dass beim Erhitzen von Gasgemischen die Gefässwände einen durchgreifenden Einfluss auf den Verlauf der Umsetzungen ausüben, welcher in jedem einzelnen Falle verschieden ausfällt und keine Regelmässigkeit zur Erscheinung kommen lässt. Auch Bunsen und Roscoe konnten die bestehende Gesetzmässigkeit nur in dem besonders günstigen Falle konstatieren, dass dieselbe Chlorknallgasprobe in demselben Glasgefässe längere Zeit belichtet wurde. Dass auch diese einfachste und zu Messungen sehr geeignete Reaktion nur gerade unter diesen Bedingungen Regelmässigkeit erkennen lässt, ergiebt sich aus Versuchen, welche im hiesigen Laboratorium Herr Fr. Lühn auf Veranlassung von Herrn Geheimrat

---

[1]) Études de dynamique chimique. p. 50ff. Amsterdam 1884.

[2]) Ann. d. Chem. **264**, 85 und **269**, 85.

Viktor Meyer ausgeführt hat: Chlorknallgas, welches genau nach der Vorschrift von Bunsen und Roscoe bereitet war, wurde nach der von V. Meyer, Krause und Askenasy angewandten Methode in längliche Kugeln mit kapillaren Stielen gefüllt, welche es 11 Tage und Nächte durchströmte, bevor man sie abschmolz. Bei den Versuchen wurden alle die subtilen Reinigungs- und Vorsichtsmassregeln angewandt, welche sich aus Bunsens und Roscoes Arbeit, sowie aus der von V. Meyer, Krause und Askenasy ergeben.

Trotzdem verhalten sich zwei so in ganz gleicher Weise hergestellte Chlorknallgasproben gegen das Licht zeitlich völlig irregulär. Dieselben wurden auf einer rotierenden Scheibe befestigt, dem Licht einer leuchtenden, mit durchlochtem Schirm versehenen Flamme ausgesetzt: die Mengen des in gleicher Zeit bei demselben Versuch gebildeten Chlorwasserstoffs waren gänzlich verschieden und stimmten bei den meisten Versuchen ebenso wenig überein, wie das bei van't Hoffs und Viktor Meyers Arbeiten mit Knallgas der Fall gewesen war.

Der lebhafte Wunsch, eine Gasreaktion zu finden, welche einen zeitlich verfolgbaren, gesetzmässigen Verlauf nimmt, veranlasste Herrn Geh. Rat Meyer, auf eine Umsetzung sein Augenmerk zu richten, welche, abweichend vom Knallgas, auf einer „umkehrbaren" Reaktion beruht, und als solche wählte er das Jodwasserstoffgas. Mit der Untersuchung desselben betraute er mich im Sommer 1892, und die vorliegende Abhandlung hat den Zweck, über die Ergebnisse dieser Arbeit zu referieren.

Ältere Arbeiten.

Das Verhalten des Jodwasserstoffgases in der Hitze ist bekanntlich bereits von Hautefeuille[1]) und Lemoine[2]) untersucht worden. Dem letzteren insbesondere verdanken wir eine sehr ausgedehnte Arbeit über die Grenze der Zersetzung bezw. über die Gleichgewichtszustände, welchen das Jodwasserstoffgas beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen zustrebt.

Beide Forscher haben auf die Reinheit ihres Gases offenbar keinen grossen Wert gelegt. Während Hautefeuille über die subtile Angelegenheit der Reinigung des Gases sich gar nicht ausspricht, geht aus Lemoines Bericht hervor, dass derselbe bewusst ein mit erheblichen Mengen Luft vermischtes Gas angewandt hat. Die Menge desselben bestimmte er quantitativ und suchte so den entstehenden Fehler zu eliminieren.

---

[1]) Compt. rend. 64, 608. 1867.

[2]) Ann. chim. phys. (5) 12, 145. 1877.

Was im einzelnen die Ergebnisse dieser beiden Arbeiten anlangt, so finden wir dort natürlich vor allem die bekannte Thatsache verzeichnet, dass die Zersetzung des Jodwasserstoffs eine der sogenannten umkehrbaren Reaktionen ist, dass der Zerfall von Jodwasserstoff und die Bildung desselben aus den Elementen unter gleichen Versuchsbedingungen vor sich gehen und daher einen Gleichgewichtszustand herstellen zwischen Jod und Wasserstoff einerseits und Jodwasserstoff andererseits, der von den Elementen sowohl wie von der fertigen Verbindung aus erreicht werden kann. Über die untere Temperaturgrenze der Zersetzung des Jodwasserstoffs teilt Hautefeuille mit, dass er bei 180° Blaufärbung des Gases beobachtet habe, nimmt aber an, dass hier noch keine Zersetzung des Jodwasserstoffs, sondern nur Reaktion mit den Glaswänden vorläge. Wie lange er erhitzt habe, giebt er nicht an.

Ferner teilt er Versuche mit, welche er bei 448° (im Dampf siedenden Schwefels) ausführte, wonach die Zersetzung mit steigendem Drucke zunähme, und zwar in sehr nennenswertem Masse. Lemoine untersucht die Herstellung des Gleichgewichtszustandes für verschiedene Temperaturen 448°, 350° und 270°, wobei er für die Geschwindigkeit der Reaktionen eine Abhängigkeit von der Temperatur allgemein feststellt, ohne dieselbe jedoch durch genaue Messungen zu fixieren. Auch er beschäftigt sich mit der Einwirkung wechselnder Drucke und findet, dass bei steigendem Druck die Zersetzung — allerdings nur sehr unbedeutend — zurückgehe.

Zu diesen beiden Ansichten über den Einfluss des Druckes auf die Zersetzung tritt nun eine dritte, die verschiedene Forscher[1]) aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet haben und die wohl den Theoretikern allgemein als die unzweifelhaft richtige erscheinen dürfte, dass nämlich der Gleichgewichtszustand vom Druck unabhängig sein müsse. Gehen nun schon über diese allgemeinen Fragen die von verschiedenen Seiten ausgesprochenen Ansichten auseinander, so ist das bei den Zahlengrössen, welche die Versuche geliefert haben, noch mehr der Fall. Kurz, die Untersuchungen, welche bisher über die Zersetzung des Jodwasserstoffs in der Hitze angestellt sind, lassen den Gegenstand keineswegs als erledigte Frage, sondern vielmehr als höchst einladendes Feld für neue Forschungen erscheinen.

Meine Arbeiten hatten nun gemäss den eben dargelegten Gesichtspunkten folgende Ziele:

---

[1]) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie, S. 308; Nernst in Dammers Handbuch der anorgan. Chemie I, S. 196ff.

Einmal die Frage nach der niedrigsten Temperatur, bei der ein Zerfall des Jodwasserstoffs eintritt; zweitens die Feststellung der Gleichgewichtszustände, welche sich zwischen den beiden inversen Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen herstellen; drittens die Untersuchung der Geschwindigkeit, mit welcher die Zersetzung des Gases vor sich geht, und endlich das Studium der Einwirkung wechselnder Drucke auf die Geschwindigkeit der Reaktion und auf die Gleichgewichtszustände.

Anschliessend daran habe ich einige Versuche über die Bildung des Jodwasserstoffs aus seinen Elementen, sowie endlich über seinen Zerfall unter der Einwirkung des Lichts angestellt, von denen die letzteren allerdings noch nicht abgeschlossen sind.

Der Besprechung der Resultate dieser Versuche glaube ich nun aber eine eingehende Beschreibung der Untersuchungsmethoden vorausschicken zu müssen, mit Hilfe deren sie gewonnen wurden. Denn in der Güte derselben liegt stets eine wesentliche Vorbedingung für das gedeihliche Fortschreiten aller Arbeiten.

Allgemeiner Teil:

Methoden der Untersuchung.

Meine Untersuchungen wurden unternommen in Anschluss an die im hiesigen Laboratorium unlängst ausgeführten über die langsame Vereinigung von Knallgas[1]) sowie von Chlorknallgas[2]), mit denen sie daher in den Anordnungen der Versuche viel Ähnlichkeit hatten.

Herstellung der Versuchsobjekte für die Untersuchung der Zersetzung des Jodwasserstoffs.

Darstellung reiner Jodwasserstoffsäure.

Was zunächst die Gewinnung reinen Jodwasserstoffs anlangt, so ist es sehr unbequem, bei Anstellung von zahlreichen Versuchen für jeden einzelnen die erforderliche Menge unmittelbar vor dem Versuch zu entwickeln. Ich musste mich daher nach einer Form umsehen, in der sich einmal bereiteter Jodwasserstoff aufbewahren lässt. Als solche ist eine konzentrierte Lösung des Gases in Wasser ausserordentlich zweckmässig. Eine unter Abkühlung gesättigte wässrige Jodwasserstoffsäure kann leicht bis zum spez. Gewicht von etwa 2 erhalten werden. Sie lässt sich, trotz-

---

[1]) Krause und V. Meyer, Lieb. Ann. **264**, 85. Askenasy und V. Meyer, Lieb. Ann. **269**, 85.

[2]) Fr. Lühn, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1893.

dem sie an der Luft äusserst stark raucht, in Flaschen mit gut schliessenden Glasstöpseln, am besten im Kühlschrank, unverändert aufbewahren. Erwärmt man sie ein wenig im Wasserbad oder mit einer kleinen Gasflamme, so entwickelt sie einen sehr gleichmässigen und durch die Stärke der Erwärmung sehr bequem zu regulierenden Gasstrom. Diese rauchende wässrige Jodwasserstoffsäure bildete bei allen Zersetzungsversuchen die Entwicklungsflüssigkeit für mein Gas. Ihre Reindarstellung machte bedeutend mehr Schwierigkeiten, als zu erwarten gewesen war. Ich benutzte dazu zuerst die gebräuchlichste Methode der Jodwasserstoffentwicklung: die Zersetzung von Jodphosphor mit Wasser. Bei der Prüfung des so bereiteten Gases zeigte sich jedoch, dass dasselbe nicht frei war von Phosphorverbindungen; leitete man es nämlich erst über Wasser und dann durch reine rauchende Salpetersäure, so gab letztere nach Eindampfen und Lösen des minimalen Rückstandes in Wasser mit der stark salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon die bekannte Reaktion der Phosphorsäure. Nun sollen Phosphorwasserstoffe beim Überleiten über gelinde erwärmte Jodkrystalle Jodphosphor und Jodphosphonium bilden. Ich versuchte das Gas demgemäss zu reinigen, allein vergeblich. Ich erhielt auf die gleiche Weise wie vorher wieder die Phosphorsäurereaktion.

Ich verliess daher ganz die bisher benutzte Darstellungsmethode. Die in neuerer Zeit vielfach empfohlene, durch Erwärmen von Jod mit Copaïvaöl oder Kolophonium Jodwasserstoff zu bereiten, erschien für den vorliegenden Zweck ungeeignet, weil Beimengung organischer Substanzen zu wahrscheinlich gewesen wäre. Ich machte daher Gebrauch von der Fähigkeit von Joddampf und Wasserstoff, sich bei Gegenwart von erwärmtem Platinschwamm direkt zu verbinden, eine Eigenschaft, die zwar längst bekannt, aber meines Wissens noch nie für die Darstellung von Jodwasserstoff ausgenutzt worden ist. Das Verfahren bestand dabei im wesentlichen darin, dass Wasserstoff durch den Dampf von siedendem Jod geleitet, mit diesem gemischt über erhitzten Platinschwamm strich, sich dabei mit dem grössten Teile des Jods verband, danach von dem unverbunden mitgenommenen Jod durch geeignete Kondensation des letzteren befreit wurde, um endlich von stark gekühltem Wasser oder wässriger Säure absorbiert zu werden.

Diese Synthese versuchte ich nun zunächst ganz in einem Verbrennungsrohr auszuführen, dessen letztes Stück verengt und abwärts gebogen war, um dadurch alle Verbindungen von Glasteilen durch Stopfen und die damit verbundenen Unzuträglichkeiten zu vermeiden. Die Reaktion ging dabei zwar vor sich, allein es wurden immer grosse

Mengen Jod unverbunden vom Wasserstoff mitgenommen, weil es unmöglich war, die Entwicklung von Joddampf aus den in langer Schicht im Rohr ausgebreiteten Krystallen einigermassen konstant zu erhalten.

Ich entschloss mich daher bald dazu, die Verdampfung des Jods in einem Kolben auszuführen und die dadurch notwendig werdende Verbindung von Glasteilen mittels Asbest vorzunehmen. Der Apparat erwies sich nun als sehr verwendbar; wie aus der beigefügten Skizze (Fig. 1) ersichtlich, bestand er im wesentlichen aus drei Teilen: dem Wasserstoffentwickler, dem Kolben für die Verdampfung des Jods und einem Verbrennungsrohr, welches zur Aufnahme des Platinschwamms und zur Kondensation des unverbundenen Jods diente, und an das sich die für die Absorption bestimmten Vorlagen anschlossen. Als Wasserstoffentwickler konnte ein gewöhnlicher Kippscher Apparat nicht verwendet werden. Der Joddampf zeigt nämlich starke Neigung den Wasserstoffstrom zurückzudrängen und so die Synthese ganz zu unterbrechen. Es war daher erforderlich, den Wasserstoff unter einem stärkeren Drucke dem Entwicklungsgefäss entströmen

Fig. 1.

zu lassen, als ihn der Kippsche Apparat zu liefern vermag. Dafür wäre natürlich eine Wasserstoffbombe das bequemste gewesen, allein dem so erhaltenen Gas hätte man schwerlich die für die vorliegenden Untersuchungen nötige Reinheit zuschreiben dürfen.

Ich benutzte infolge dessen den bekannten Apparat von Debray. Die beiden unten tubulierten und durch die Tuben mit Stopfen und Schlauch verbundenen Flaschen hielten je etwa 6 Ltr. Die eine konnte über die andere etwa $1^1/_2$ m gehoben werden. Die letztere war in ihrem unteren Teil mit Stücken von weiten Glasröhren gefüllt, während nur die obere Hälfte Zinkstangen enthielt. Diese Glasstücke bilden einen Ersatz für die unterste Kugel des Kippschen Apparats, sie gewährleisten eine ruhige gleichmässige Gasentwicklung und verhindern, dass der Wasserstoff nach Schliessen des Hahns am Hals der unteren Flasche stossweise durch die obere entweicht. Zur Füllung wurde absolut arsenfreies Zink von Merk in Darmstadt und reine verdünnte Schwefelsäure verwendet, der entwickelte Wasserstoff durch Permanganat, Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure geleitet, konnte also als rein angesehen werden, da ja die Beimischuug von etwas Luft, die im Platinschwamm Wasser liefert, für die Herstellung einer wässrigen Säure ohne Nachteil ist. So gereinigt trat der Wasserstoff — unter dem Drucke einer Säule von verdünnter Schwefelsäure von etwa 1 bis $1^1/_2$ m Höhe — in den zur Verdampfung des Jods bestimmten Kolben ein. Dieser war ein Rundkolben von etwa 400 ccm Inhalt, dicht über der Kugel in ein weites, seitlich angeblasenes, 10 cm langes und in der Mitte in einem ganz stumpfen Winkel abwärts gebogenes Rohr ausgehend.

Die Einsetzung des Wasserstoffzuleitrohres geschah mit Asbest, und zwar war dies Rohr, um die Dichtung zu erleichtern, pipettenartig erweitert, so dass zwischen dem weiten Stück Rohr und dem Hals des Kolbens nur ein kleiner Raum zur Ausfüllung mit Asbest übrig blieb. Das Ansatzrohr des Kolbens mündete nun in das den Platinschwamm enthaltende Verbrennungsrohr. Dasselbe war möglichst weit — etwa 1,8 cm — gewählt; seine Länge betrug im ganzen etwa 90 cm. Die ersten 20 cm waren mit einem Gemisch von Platinschwamm und Asbest oder mit platiniertem Asbest gefüllt, dann folgte nach einer Einschnürung ein etwa 60 cm langer Raum zur Kondensation des Jods, in dem einige lose Asbestpfropfen lagen.

Diesen Teil glaubte ich anfangs wenigstens partiell mit kaltem Wasser kühlen zu müssen, doch erwies sich diese Massregel später, bei gut geleitetem Prozesse, als überflüssig. An seinem Ende war das Rohr verengt und abwärts gebogen, um in einer Vorlage den gebildeten Jod-

wasserstoff farblos, also frei von Jod, über Wasser oder bei den späteren Darstellungen über nicht mehr stark genug rauchender gekühlter Säure austreten zu lassen.

Sollte nun mittels dieses Apparats Jodwasserstoff bereitet werden, so wurde er, nachdem der Platinasbest in das Rohr und in den Kolben etwa 400 Gr. Jod eingeführt waren, zunächst ganz mit Wasserstoff gefüllt, die Vorlage vorgelegt und mit Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlt. Dann wurde das Jod angewärmt und gleichzeitig der Platinschwamm erhitzt. Sobald das Jod ins Sieden geraten war, wurde die Zufuhr von Joddampf und Wasserstoff so reguliert, dass der letztere in einem ganz geringen Überschuss vorhanden war. Dies Verhältnis liess sich mit einiger Aufmerksamkeit und mit einiger Übung immer ganz gut treffen, und damit war ein wesentlicher Faktor für das Gelingen der Darstellung erreicht. Ein anderer, ebenfalls sehr bedeutsamer, war das Einhalten der richtigen Temperatur des Platinschwamms: erhitzte man zu hoch, so blieb zu viel unverbunden, erhitzte man zu niedrig, so ging die Verbindung zu langsam vor sich. Beide Fehler vermied ich in befriedigender Weise dadurch, dass ich die ersten Teile des Platinasbests nahe am Jodkolben zum schwachen aber deutlichen Rotglühen erhitzte. Dann hatten die dahinterliegenden Teile desselben eine etwas niedrigere Temperatur und der Wasserstoff und Joddampf passierten nach einander die verschiedenen zur Vereinigung geeigneten Temperaturen, so dass sie zum weitaus grössten Teil als Verbindung aus dem Platinasbest austraten: Es blieben gewöhnlich von etwa 400 Gr. Jod, die in ca. drei Stunden verdampft wurden, unverbunden im Rohr ungefähr 40 Gr. zurück, so dass etwa 90% der angewandten Jodmenge als Jodwasserstoffsäure gewonnen wurden. Das im Rohr kondensierte Jod wurde natürlich keineswegs als verloren angesehen, sondern einfach wieder herausgeschmolzen, um für spätere Verwendung aufbewahrt zu werden. Wegen dieser sehr befriedigenden Ausbeute halte ich die beschriebene Darstellungsweise nicht nur überall für die zuverlässigste, wo es sich um Gewinnung ganz reiner Säure handelt, sondern glaube dieselbe auch für alle die Fälle empfehlen zu können, in welchen grössere Mengen Jodwasserstoff zu bereiten sind, wo also die Mühe, den Apparat zusammenzustellen, nicht mehr ins Gewicht fällt.

Überführung des Gases in die zur Erhitzung bestimmten Gefässe.

Auf diese Weise stellte ich für alle meine Versuche — einige wenige Vorversuche ausgenommen — eine reine rauchende Jodwasserstoffsäure

dar und gewann damit eine Flüssigkeit, aus der sich jederzeit beliebige Mengen des Gases entwickeln liessen. Dieses letztere wurde nun, um sein Verhalten in der Hitze zu untersuchen, in Gefässe übergeführt, wie sie im hiesigen Laboratorium für Untersuchung von Knallgasgemischen schon lange in Gebrauch sind und zwar unter dem Namen „Kugeln", der zwar nicht gerade ganz korrekt ist, der sich aber durch seine Kürze zum Gebrauch empfiehlt. Diese „Kugeln" sind beiderseits verengte Glasröhren, an die auf jeder Seite eine sogenannte Glasstabkapillare, ein sehr starkwandiges kapillares Glasrohr angeschmolzen ist, also Pipetten, deren enge Teile kapillar sind. Die Dimensionen der für meine Zersetzungsversuche benutzten Kugeln waren: Weite 2 cm und Länge 6 cm, beides aussen gemessen; der lichte Durchmesser der Kapillaren betrug 0,5 mm. Der Hauptvorzug dieser Gefässe besteht in ihrer Handlichkeit, sowie ferner in der grossen Bequemlichkeit ihrer Beschaffung: man kann sie leicht einzeln und auch leicht zu mehreren in den Dampf konstant siedender Flüssigkeiten hängen, ohne einen grossen Apparat nötig zu haben; man kann 24 bis 30 Stück bequem in 2 Arbeitstagen fertig stellen, was bei Anstellung zahlreicher Versuche ein ganz unschätzbarer Vorteil ist. Dabei machen ihre geringen Dimensionen nicht etwa das Arbeiten mit ihnen ungenau: einmal kann man infolge der geringen Öffnung der Kapillaren sie beiderseits zuschmelzen, ohne eine irgend nennenswerte Menge Gas zu erhitzen, was ihre Genauigkeit gegenüber der von grossen Gefässen mit weiten Zuleitröhren erheblich steigert, und endlich kann man die Unsicherheiten, welche die kleinen Gasvolumina der Bestimmung durch Messung unbedingt mitteilen würden, dadurch beseitigen, dass man an Stelle der Messung der Gase die unendlich viel genauere Wägung gleicher Flüssigkeitsvoluminia setzt, was sich bei diesen „Kugeln" leicht ausführen lässt.

Auf diese Methode, die Resultate der Versuche zu bestimmen, muss ich später noch einmal näher eingehen; hier sollte eben nur hervorgehoben werden, dass die kleinen Kugeln richtig behandelt mit grossen Gefässen die Vorzüge der Genauigkeit teilen, ohne mit ihnen in den Nachteilen der mühseligen Beschaffung und Unhandlichkeit übereinzustimmen.

Diese Kugeln mussten natürlich vor der Verwendung auf das sorgfältigste gereinigt werden. Sie wurden zu dem Zweck, zu Stäben von je 6 Kugeln durch Aneinanderschmelzen der Kapillaren vereinigt, mit Hilfe der Wasserluftpumpe mit reiner rauchender Salpetersäure gefüllt, dann bis nahe zum Sieden ihres Inhalts erhitzt, schliesslich von demselben durch langes Durchsaugen von destilliertem Wasser und darauf-

folgendes Trocknen wieder befreit. Für ihre Füllung mittels des aus der rauchenden Säure entwickelten Gases mussten folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden. Einmal war das so bereitete Gas immer noch nicht absolut rein; es enthielt natürlich Wasser und auch in kleinen Mengen Jod. Denn wenn auch die rauchende Säure unmittelbar nach der Darstellung ganz farblos war, so scheidet sie doch bald Jod ab und färbt sich, und es ist kaum[1]) möglich, sie farblos aufzubewahren. Das Wasser wird leicht durch Phosphorsäureanhydrid entfernt. Zur Abscheidung des Jods dient gewöhnlich roter Phosphor; nun musste ich freilich fürchten, durch Anwendung dieser Substanz die mühsam eliminierten Phosphorverbindungen wieder das Gas verunreinigen zu sehen. Allein diese Befürchtung hat sich glücklicherweise als unnötig erwiesen, vorausgesetzt, dass ganz reiner, durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff und Wasser von gelbem Phosphor und phosphoriger Säure sorgfältig befreiter roter Phosphor verwendet wurde.

Viel schwieriger dagegen erschien die Entfernung der Luft aus den mit Jodwasserstoff zu füllenden Gefässen; und doch musste gerade sie so vollständig als irgend möglich ausgeschlossen werden, da, wie bereits am Anfang der Abhandlung erwähnt, in der Einwirkung des Sauerstoffs die Ursache der leichten Zersetzlichkeit des Gases vermutet wurde. Dabei war es natürlich vollständig unthunlich, die Gefässe etwa durch Verdrängung einer Flüssigkeit mit Jodwasserstoff füllen zu wollen. Eine dazu geeignete Flüssigkeit dürfte sich schwerlich finden lassen. Um nun das Ziel doch sicher zu erreichen, benutzte ich einen kleinen Umweg: ich verdrängte die Luft aus den Gefässen zunächst durch ein gegen Jodwasserstoff indifferentes Gas, wozu ich Wasserstoff wählte. Diese Verdrängung lässt sich, da Wasserstoff in jeder Menge leicht zu erhalten ist, mit grösster Vollständigkeit ausführen. Den Wasserstoff ersetzte ich dann wieder durch Jodwasserstoff, der nunmehr in den Kugeln frei von Luft, soweit dies eben irgend möglich ist, und nur mit einer ganz verschwindenden Spur jenes indifferenten Gases vermischt zurückbleibt. Diese Verunreinigung betrug, wie die Analyse einiger nicht erhitzter Kugeln ergab, etwa 0,04 %, eine Menge, die ich vollständig vernachlässigen zu dürfen glaubte, wie sich denn auch nie irgend ein Einfluss derselben auf die Versuchsresultate hat erkennen lassen. Die Überführung des Jodwasserstoffgases aus der rauchenden Säure in die Kugeln wurde nun in dem beiliegend skizzierten Apparat vorgenommen.

[1]) Bei völligem Abschluss von Luft und Licht, in ganz gefüllter Flasche mit gutem Stopfen, hält sich die Säure farblos, was bei drei Monate langem Aufbewahren beobachtet wurde.

Der zur Aufnahme der rauchenden Säure bestimmte Kolben war ein kleiner, ziemlich starkwandiger Rundkolben von etwa 150 ccm Inhalt; in seinen Hals war ein hohler Glasstöpsel eingeschliffen, durch den zwei oben rechtwinklig umgebogene Glasrohre führten. Eins derselben trug aussen einen Glashahn und reichte im Innern des Kolbens bis an das untere Ende des Halses; es war bestimmt zur Einleitung des Wasserstoffs. Das andere, für den austretenden Jodwasserstoff, begann

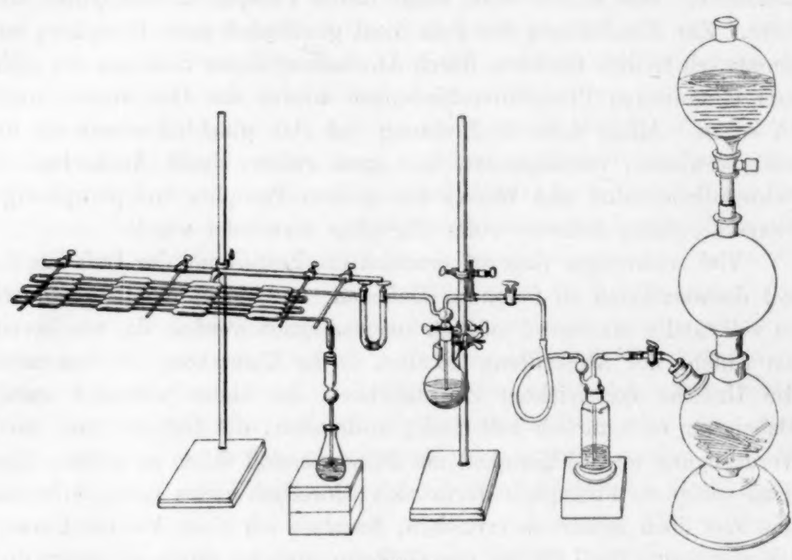


Fig. 2.

erst im Stopfen und war an seinem andern Ende verbunden mit einem U-Rohr, welches den roten Phosphor und das Phosphorsäureanhydrid aufnehmen sollte. Seine Schenkel hatten etwa 1·2 cm Weite und je 12 cm Länge; sie waren oben verschlossen mit eingeriebenen hohlen Stopfen, welche, mit je einer seitlichen Bohrung versehen, das Innere des U-Rohres mit zwei seitlich angeschmolzenen Röhren in Kommunikation zu setzen gestatteten. Der eine dieser Ansätze verband das U-Rohr mit dem Stopfen des Kolbens für die rauchende Säure, während an den andern das System der zu füllenden Kugeln angefügt war. Ihre Zahl betrug anfangs 6, einige Male 12, bei den meisten Füllungen 24 und endlich bei einigen 30. Über diese Zahl allerdings durfte nicht mehr hinausgegangen werden, da sonst einerseits die langen Kapillaren dem Gasstrom einen allzugrossen Widerstand entgegengesetzt haben würden, und andrerseits die ohnehin schon recht grosse Zerbrechlichkeit des Apparats be-

denklich gesteigert worden wäre. Diese 24 oder 30 Kugeln waren zu je 4 oder 6 abwechselnd hin und her gebogen, so dass also 6 oder 5 Reihen von Kugeln entstanden, welche der Gasstrom alternierend von rechts nach links und von links nach rechts durchlief.

An die letzte Kapillare des Systems der Kugeln schloss sich bei den Füllungen, welche unter gewöhnlichem Druck ausgeführt wurden, ein kleines pipettenartiges Rohr an, welches das den Apparat durchströmende Gas durch eine kleine Schicht von Phosphorsäureanhydrid hindurch durch Wasser oder konzentrierte Schwefelsäure austreten liess. Für die Füllungen mit abgeänderten Drucken wurden statt dieses Röhrchens barometerartige Vorrichtungen angefügt, deren Beschreibung ich weiter unten folgen lassen werde.

Die einzelnen Teile dieses Apparats waren nun vom Stopfen des Rundkolbens an bis zur letzten Kapillare des Systems der Kugeln durch Aneinanderschmelzen der betreffenden Glasröhren, nicht durch Kautschuk miteinander verbunden. Die eingeschliffenen Stopfen und Hähne[1]) waren vorzüglich gearbeitet, so dass sie, selbst wenn hoher Druck im Apparat herrschte, kein Gas ausströmen liessen; ein Eindringen von Luft in den Apparat war also vollständig ausgeschlossen. Sollte nun eine Füllung der Kugeln vorgenommen werden, so wurde zunächst, natürlich noch vor dem Zusammenschmelzen der einzelnen Teile, das U-Rohr beschickt, sein absteigender Schenkel erhielt eine Füllung von rotem Phosphor, sein aufsteigender eine solche von Phosphorsäureanhydrid, und zwar wurden beide Substanzen nicht direkt hineingeschüttet, sondern auf der Oberfläche von kurzen Stückchen Asbeststrick oder kurzfasrigem Asbest durch kräftiges Umschütteln damit verteilt; dann wurde der Apparat vom Glasbläser zusammengesetzt und ein Strom von reinem trocknem Wasserstoff durchgeleitet. Der Kippsche Apparat, in welchem letzterer entwickelt wurde, erhielt noch einen Aufsatz in Gestalt eines grossen Scheidetrichters, der, auf die obere Kugel wasserdicht aufgefügt und mit verdünnter Säure gefüllt, den Druck im Apparat und damit die Geschwindigkeit des durch die Kugeln gehenden Gasstromes recht merklich erhöhte.

Die Wasserstoffdurchleitung wurde gewöhnlich 16 Stunden — über Nacht — im Gange gehalten. Danach wurde, immer noch im Wasserstoffstrom natürlich, das System der Kugeln mit einer grossen Gasflamme recht stark erhitzt, um so die letzten Spuren der den Glaswänden an-

[1]) Ihre Dichtung wurde durch reine Vaseline bewirkt, welche von Jodwasserstoff so gut wie gar nicht angegriffen wird. Vergl. Strecker, Pogg. Ann. 17, 92. 1882.

haftenden Luft, die der Wasserstoff allein nicht zu verdrängen vermag, zu entfernen, und nach dem Abkühlen — weil Jodwasserstoff sich im Lichte ein wenig zersetzt — mit einer mehrfachen Lage von schwarzem Tuch umhüllt. Nunmehr wurde der Rundkolben vom Stopfen abgenommen, die vorher stark abgekühlte Säure bis an den Hals des Kolbens eingefüllt; dann, bevor letzterer wieder fest an den Stopfen angesetzt wurde, die inzwischen in seinen Hals eingedrungene Luft durch einen flotten Strom Wasserstoff verjagt, und jetzt erst der Kolben fest an den Stöpsel angefügt. Man schloss dann den Hahn im Wasserstoffzuleitrohr, erwärmte die rauchende Säure mit einem minimalen Gasflämmchen und öffnete jenen noch einmal vorsichtig, wobei der im Apparat entstandene Druck die Säure im Rohr in die Höhe trieb und den Wasserstoff aus demselben verdrängte, so dass derselbe dann nicht mehr dem entwickelten Jodwasserstoff sich beimengen konnte. Letzterer wurde nun durch gelinde Erwärmung so lange erzeugt, bis in dem am Ende des Apparats vorgelegten Wasser alles austretende Gas absorbiert wurde und wenigstens eine halbe Stunde lang kein Wasserstoff mehr in Form von Gasblasen zu beobachten war. Diese Entwicklung erforderte in der Regel $1^1/_2$ bis 2 Stunden.

Ich stellte nunmehr die Erwärmung der rauchenden Säure ein, wechselte die Vorlage mit Wasser gegen eine solche mit konzentrierter Schwefelsäure aus, — weil sonst beim Aufhören des Gasstroms das Sperrwasser sofort zurücksteigen würde —, schloss den einen Hahnstöpsel des U-Rohrs und kühlte schnell, um einem allzugrossen Druck im Kolben vorzubeugen, diesen mit etwas Wasser ab. Dann schmolz ich mit einer kleinen Gebläseflamme die Kapillare hinter dem U-Rohr, also die erste des Kugelsystems ab, wartete etwa 15 Minuten, damit der Druck in den Kugeln sich durch die Schwefelsäure hindurch mit dem der Atmosphäre ausgleichen konnte, was wegen der Engigkeit der Glasröhren immerhin einige Zeit in Anspruch nahm, und verschloss dann auf die gleiche Weise die letzte Kapillare; dann nahm ich das schwarze Tuch ab, trennte die einzelnen Kugeln durch Abschmelzen der Verbindungsstücke voneinander, wobei ich sie nicht länger als nötig dem Licht aussetzte, noch je mit der Hand oder mit der Flamme an andern als den kapillaren Teilen erwärmte, was unerwünschte Differenzen des Drucks in den einzelnen zur Folge gehabt haben würde, und bog schliesslich bei jeder Kugel die eine Kapillare zu einem Haken um, an welchem die Kugel später im Dampf einer konstant siedenden Flüssigkeit aufgehängt werden konnte. Auf diese Weise erhielt ich die Kugeln natürlich gefüllt unter dem wechselnden Druck der Atmosphäre. Zu-

dem addiert sich zwar noch die Höhe der Säule konzentrierter Schwefelsäure, durch die das Gas austrat, im Betrage von etwa 5 mm = ca. 0·8 mm Quecksilber, also eine Grösse, die gegenüber den Schwankungen des Barometerstandes vollständig verschwindet. Der beim Füllen herrschende Barometerstand und die Zimmertemperatur wurden — ausser bei den ältesten Versuchen — abgelesen, um nachher als Korrektionsgrössen bei der Bestimmung der Resultate verwendet zu werden.

Späterhin sah ich mich veranlasst, Versuche anzustellen mit wechselndem Druck der Füllungen; der Apparat, der nun verwendet wurde, war natürlich im wesentlichen derselbe wie vorher, nur wurden hinter das System der Kugeln Vorrichtungen angefügt, welche den Druck im Apparat beliebig zu erhöhen oder zu vermindern gestatteten. Bei den Füllungen mit vermindertem Druck diente hierzu ein T-Rohr. Der vertikale Schenkel desselben tauchte in eine weite Schale mit Quecksilber, der eine horizontale war an die Kapillare mit dickwandigem Kautschukschlauch angefügt, während der zweite horizontale durch einen Schlauch mit der Luftpumpe verbunden und gegen dieselbe durch einen Gashahn abgeschlossen war.

Die Füllung geschah in derselben Art wie vordem; war sie beendet, so wurde die erste Kapillare des Systems in derselben Weise wie bei den Füllungen unter gewöhnlichem Druck abgeschmolzen. Nunmehr wurde an dem vertikalen Schenkel des Manometerrohres durch Klammern ein Millimeter-Massstab befestigt (mit dem 0-Punkt in der Oberfläche des Quecksilbers), der Hahn im T-Rohr geschlossen, die Luftpumpe in Thätigkeit gesetzt und durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes ein Teil des Jodwasserstoffes ganz langsam aus dem Apparat herausgepumpt, bis das Quecksilber im Manometerrohr zu der gewünschten Höhe gestiegen war. Das Abschmelzen der einzelnen Kapillaren geschah dann natürlich in der oben beschriebenen Weise.

Wesentlich schwieriger gestaltete sich die Ausführung der Füllungen mit erhöhtem Druck. Ich versuchte zwar anfangs dieselben im gleichen Apparat vorzunehmen. Allein immer wurden die Kapillaren, beim Versuch sie abzuschmelzen, durch den im Apparat herrschenden Druck aufgeblasen. Versuche, das Abschmelzen durch ein Zusammendrücken mit Hilfe einer Zange zu ersetzen, glückten zwar bisweilen, aber nicht mit der erforderlichen Sicherheit, selbst dann nicht, als die Kugeln — natürlich für diesen Zweck etwas anders angeordnet — in einem Bade von Chlorcalciumkältemischung etwas abgekühlt wurden. Nach sehr zahlreichen fehlgeschlagenen derartigen Versuchen entschloss ich mich dazu, die einzelnen Kugeln durch Glashähne voneinander zu trennen, nach

vollendeter Füllung durch Kohlensäure-Äther-Brei den Jodwasserstoff in ihnen zu kondensieren und dann erst die Kapillaren abzuschmelzen, ein Verfahren, mit dem ich sehr bald höchst befriedigende Resultate erzielte. Durch Einfügung der Hähne wurde natürlich der Apparat wesentlich komplizierter und ungemein zerbrechlich. Ich musste daher mit der Zahl der in einer Operation zu füllenden Kugeln auf 12 heruntergehen. Die Hähne selbst und ihre Schenkel mussten kapillar sein: denn dadurch, dass der Jodwasserstoff in den Kugeln kondensiert wurde, wurde die in den Schenkeln der Hähne befindliche Quantität desselben ebenfalls in die Kugeln übergeführt; hätte dieselbe also einen irgend nennenswerten Betrag besessen, so würde mehr als beabsichtigt Jodwasserstoff in die Kugeln eingeschlossen worden sein, und alle Resultate hätten zu hoch ausfallen müssen. Durch Anwendung kapillarer Hähne, deren Inhalt ihres geringen Kalibers wegen eben ganz ohne Belang ist, wurde die Gefahr vermieden.

Mit Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte gab ich dem Apparat für die Druckfüllungen die folgende Form. An das den Phosphor und das Phosphorsäureanhydrid enthaltende U-Rohr, dessen Hahnstöpsel bei den Füllungen, ebenso wie der Stöpsel des für die rauchende Säure bestimmten Kolbens mit Kupferdraht angebunden werden mussten, schloss sich, natürlich angeschmolzen, der erste Glashahn des Systemes an; darauf folgten abwechselnd eine Kugel und ein Hahn, voneinander je etwa 10 cm entfernt. Die Schenkel des fünften und neunten Hahnes waren umgebogen, so dass 3 Reihen zu je 4 Kugeln entstanden. Hinter den letzten Hahn des Systemes wurde, mit sehr dickwandigem Kautschukschlauch, ein barometerartiges Rohr angefügt: ein U-Rohr von 8 mm lichter Weite, mit etwa 1 m langen Schenkeln. Diese letzteren gingen oben in enge Rohre aus, die wieder abwärts gebogen waren. Das eine war unten noch einmal horizontal umgebogen, und liess, an das Kugelsystem angefügt, den Jodwasserstoff eintreten, das andere, ohne nochmalige Biegung, liess ihn durch Wasser entweichen. An der tiefsten Stelle des U-Rohres war nun noch ein seitlich gerichtetes Ansatzrohr angeschmolzen. Dasselbe wurde durch einen mit Quetschhahn verschlossenen Schlauch mit einem hochgelegenen Quecksilbergefäss verbunden. Das U-Rohr war auf einem guten hölzernen Millimeter-Massstab befestigt, der seinerseits in der üblichen Weise durch Klammern von einem hohen Stativ gehalten wurde.

Dieser Apparat, dessen vom früher beschriebenen wesentlich abweichende Teile die Fig. 3 verdeutlicht, wurde natürlich in derselben Weise, wie ich es oben erläutert habe, zuerst mit Wasserstoff, dann mit

Jodwasserstoff gefüllt. War die Füllung beendet, so wurde durch Öffnen des Quetschhahns am Schlauch langsam Quecksilber in das Barometerrohr eingelassen, während die Erwärmung der rauchenden Säure ruhig fortgesetzt wurde; der Druck des entwickelten Gases hob die eine Quecksilberkuppe allmählich über die andere; hatte dieser Höhenunterschied die gewünschte Grösse fast erreicht, so wurde der Quetschhahn und der erste Hahn des Kugelsystems geschlossen, die Erwärmung eingestellt und der Rundkolben abgekühlt. Ich liess dann noch ganz vorsichtig etwas Quecksilber in die Barometerschenkel einfliessen, bis dieses das Jodwasserstoffgas im Apparat exakt auf den gewünschten Druck komprimiert hatte, welcher sich auf $^1/_2$ mm genau ganz wohl einstellen liess.

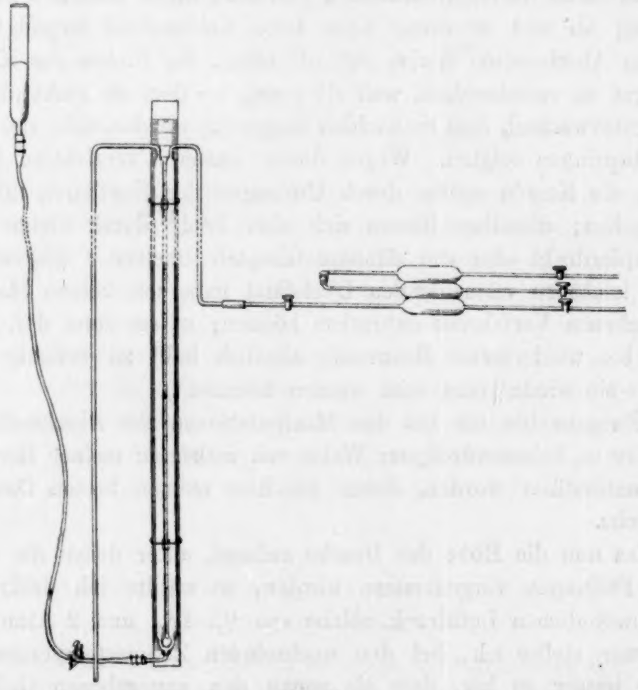


Fig. 3.

Nach etwa 15 Minuten Wartens, während deren der Druck in den Kugeln sich vollständig ausglich, wurden sämtliche Hähne geschlossen. Ich schnitt dann den Gummischlauch zwischen den Kugeln und dem Barometerrohr, sowie das Glasrohr vor dem Kugelsystem ab und senkte einen der umgebogenen Hähne mit den zwei benachbarten Kugeln in eine inzwischen bereitete Kältemischung von fester Kohlensäure und

Äther. Der Jodwasserstoff wurde sehr schnell flüssig, meist auch fest, der Druck dadurch aufgehoben und die Trennung der zwei Kugeln von den übrigen durch Abschmelzen ermöglicht.

In der gleichen Weise wurde darauf mit den an der zweiten Umbiegestelle befindlichen Kugeln verfahren. Von den 3 danach verbleibenden Stäben von Kugeln und Hähnen wurde eine Kugel nach der andern durch Eintauchen in die Kältemischung und Abschmelzen der Kapillaren abgetrennt, so dass schliesslich lauter einzelne auf der einen Seite abgeschmolzene, auf der andern durch einen Hahn verschlossene Kugeln hinterblieben. Diese wurden nun in derselben Weise mit den bereits abgeschmolzenen Enden in die Kältemischung gesteckt und von dem Hahn durch Abschmelzen getrennt, wobei natürlich der Kältemischung ab und zu etwas neue feste Kohlensäure zugefügt wurde. Bei dem Abschmelzen erwies sich als nötig, die Enden der Kapillaren recht gut zu verschmelzen, weil sie sonst, bei dem oft recht plötzlichen Temperaturwechsel, dem sie nachher ausgesetzt wurden, sehr viel Neigung zum Abspringen zeigten. Wegen dieser letzteren verzichtete ich auch darauf, die Kugeln später durch Umbiegen der Kapillaren mit Haken zu versehen; dieselben liessen sich aber leicht durch kleine Gestelle von Kupferdraht oder von dünnem Glasstab ersetzen. Abgesehen von diesem leicht zu vermeidenden Übelstand habe ich keinen Mangel des beschriebenen Verfahrens entdecken können; es sei denn der, dass die Hähne bei wiederholter Benutzung ziemlich bald zu brüchig werden, als dass sie wieder verwendet werden könnten[1]). —

Übrigens bin ich bei den Manipulationen des Abschmelzens und so weiter in liebenswürdigster Weise von mehreren meiner Herren Kollegen unterstützt worden, denen ich hier meinen besten Dank dafür ausspreche.

Was nun die Höhe der Drucke anlangt, unter denen die verschiedenen Füllungen vorgenommen wurden, so wählte ich dafür, ausser dem gewöhnlichen Luftdruck, solche von $^1/_2$, $1\,^1/_2$ und 2 Atmosphären. Und zwar stellte ich, bei den wechselnden Zimmertemperaturen, die Drucke immer so her, dass sie genau den angegebenen Grössen bei 15° C. entsprachen. Demnach musste ich bei höheren Zimmertemperaturen höhere Drucke verwenden. Aus dem Boyle-Mariotteschen Gesetz und dem von Gay-Lussac, welchen der Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unzweifelhaft gehorcht, ergiebt sich für die

[1]) Eine Entzündung des Kältegemisches durch die dicht darüber befindliche Gebläseflamme ist nie eingetreten, weil eben nicht sowohl Äther als vielmehr fast ausschliesslich Kohlensäure aus demselben verdampft.

Berechnung der bei einer Zimmertemperatur von t^0 erforderlichen Drucke p_t die Beziehung: $p_t = p_{15}.\ (1 + \alpha.\ (t^0 - 15^0))$.

Danach berechnete ich unter Benutzung der von Bunsen (Gasometrische Methoden Seite 364 ff.) gegebenen Logarithmen von $(1 + \alpha t)$ folgende Tabellen für die den verschiedenen Zimmertemperaturen entsprechenden Drucke in mm Quecksilber:

t	1/2 Atm.	1 1/2 Atm.	2 Atm.
15	380·0	1140·0	1520·0
16	381·4	1144·2	1525·6
17	382·8	1148·3	1531·1
18	384·2	1152·5	1536·6
19	385·6	1156·7	1542·2
20	387·0	1160·9	1547·8
21	388·3	1165·0	1553·4
22	389·7	1169·2	1558·9
23	391·1	1173·4	1564·5
24	392·5	1177·5	1570·0
25	393·9	1181·7	1575·6

Diese Drucke wurden bei den Füllungen mit verringertem Druck von dem jeweils herrschenden Barometerstand abgezogen, bei denen mit erhöhtem Druck demselben addiert, unter Berücksichtigung der Korrektur für die Reduktion auf 0° bei den Barometerständen sowohl wie bei meinen Quecksilbersäulen.

In dieser Weise stellte ich meine Versuchsobjekte für die Untersuchung der Zersetzung des Jodwasserstoffs her; auch bei den Druckkugeln, mehr noch natürlich bei den übrigen war es eine geringe Mühe eine reichliche Anzahl Objekte in kurzer Zeit zu beschaffen, was die Anstellung zahlreicher Versuche ungemein erleichterte oder vielmehr erst möglich machte.

Herstellung der Versuchsobjekte für die Bildung des Jodwasserstoffs.

Wesentlich mehr Schwierigkeiten bereitete die Herstellung der Versuchsobjekte für das Studium der Vereinigung von Jod und Wasserstoff. Bei diesen war es natürlich erforderlich, die betreffenden Kugeln so zu beschicken, dass ihr Inhalt unter gleichen Versuchsbedingungen in Reaktion treten konnte, wie bei den entsprechenden Zersetzungskugeln, — denn nur so konnte eine Untersuchung der beiden Vorgänge vergleichbare Resultate geben.

Nun stellte ich die bezüglichen Versuche an, ehe ich zu den Zersetzungsversuchen mit abgeänderten Drucken übergegangen war; es

musste demnach in den „Bildungskugeln“ einmal natürlich Jod und Wasserstoff in äquivalenten Mengen zugegen sein, andrerseits aber nach Verdampfung des Jods derselbe Druck in ihnen vorhanden sein, wie in den unter gewöhnlichem Druck gefüllten Zersetzungskugeln; also der Wasserstoff in ihnen auf eine halbe Atmosphäre verdünnt werden. Denn dann erst herrschte in ihnen nach Vergasung des Jods, welches, weil der Menge des Wasserstoffs äquivalent, in Dampfform den gleichen Raum einnimmt wie dieser, in den Kugeln derselbe Druck, als wenn sie anfangs mit fertigem Jodwasserstoff beschickt worden wären.

Im einzelnen wurde nun bei der Herstellung der Bildungskugeln folgendermassen verfahren:

Die zur Verwendung gelangenden Kugeln hatten etwas grössere Dimensionen als bei den Zersetzungsversuchen, um die Menge des abzuwägenden und einzuführenden Jods etwas zu erhöhen und somit Wägefehler unschädlicher zu machen. Ihre Länge war etwa 8, ihre Weite $2^1/_2$ cm, ihr Inhalt somit etwa 30 ccm. Von den beiden je 10 cm langen engen Ansätzen war nur der eine kapillar, der andere dagegen etwa 2·5 mm weit, um die Einführung des Jods zu gestatten. Diese Kugeln wurden, nachdem sie zunächst mit warmer rauchender Salpetersäure gereinigt waren, ihrem Volum nach bestimmt, indem sie bis zu einer Marke auf dem nicht kapillaren Ansatz mit destilliertem Wasser von t^0 ausgewogen wurden. Das so gewonnene Volum wurde zwei Korrekturen unterworfen: einmal wurde mit Hilfe einer Tabelle in Kohlrauschs Leitfaden der praktischen Physik das Volum bestimmt, das dem gefundenen Wasserinhalt von t^0 als wahres Volum bei 15^0 entspricht. Sodann wurde von demselben das Volum des kleinen, zur Einführung des Jods dienenden Glasröhrchens abgezogen, welches als Mittel von 10 solchen Röhrchen ein für alle Mal bestimmt worden war. Die erste Korrektur betrug von $+0·04$ (Wasser von 14^0) bis $+0·08$ (Wasser von 20^0), die letztere $-0·09$ ccm. Nunmehr wurde aus dem so korrigierten Volum die Menge einzuführenden Jods berechnet.

1 Ltr. Wasserstoff wiegt bei 760 mm Barometerstand und 0^0 unter unseren Breitengraden $= 0·089578$ g.

Also VCC wiegen $V \cdot 0·089578$ mg. Ich muss aber auf die Hälfte von 760 mm verdünnen: also

$$V \cdot \frac{0·089578}{2} \text{mgr} = V \cdot 0·044789 \text{ mgr}$$

und arbeite bei 15^0, nicht bei 0^0:

$$V \cdot 0·044789 \cdot \frac{1}{1 + 15\,\alpha} \text{ mgr}$$

Die diesem Gewicht äquivalente Menge Jod beträgt also ($J = 126{\cdot}86$)

$$V \cdot \frac{0{\cdot}044789 \cdot 126{\cdot}86}{1 + 15\alpha} \text{mg}$$

oder $V \cdot 5{\cdot}373$ mg.

Diese Rechnung setzt voraus, dass immer bei 15° gearbeitet wird. Das ist natürlich bei der wechselnden Zimmertemperatur unmöglich; indes lässt sich der durch diese Schwankungen entstehende Fehler leicht vermeiden, wenn man bei höherer Temperatur entsprechend weniger stark evakuiert und zwar genau in derselben Weise, wie ich es oben für die Zersetzungsversuche mit $^1/_2$ Atmosphäre Druck beim Füllen abgeleitet habe.

Sonach konnte ich das einzuführende Jod vollständig richtig unabhängig von der beim Füllen herrschenden Temperatur abwägen. Es wurden zu dem Zwecke kleine einseitig zugeschmolzene Glasröhrchen — weite kurze Schmelzpunktröhrchen — benutzt; in diese wurde das Jod feingepulvert hinein gegeben und mit dünnen Glasstäbchen sehr stark zusammengedrückt; seine Oberfläche bildete dann einen Spiegel, der vollständig fest war, und selbst beim Umdrehen des Röhrchens keine Spur Jod herausfallen liess. Auf diese Weise konnte ich viele Röhrchen hintereinander abwägen; ich steckte sie in geschlitzte Papierstreifen jedes an die Stelle, die die Nummer der zugehörigen Kugel — sie waren mit Glasätztinte gezeichnet — trug, so dass eine Verwechslung ausgeschlossen war. Aufbewahrt wurden sie bis zur Verwendung in einem Exsiccator, in dem eine flache Schale mit gepulvertem Jod stand: also in einer trockenen, mit Joddampf gesättigten Luft, in der sie weder Wasser anziehen noch durch Verdampfen an Gewicht verlieren konnten.

Es bedarf nicht der Erwähnung, dass natürlich reines Jod verwendet wurde.

Um nun den zur Füllung verwandten Wasserstoff möglichst rein und frei von Luft zu erhalten, musste man kleine Entwicklungsgefässe mit möglichst kleinen schädlichen Räumen verwenden: das bedingt aber wieder eine nur kurze Dauer der Wasserstoffentwicklung und also eine zweifelhafte Verdrängung der Luft aus den Kugeln. Ich umging diese Schwierigkeit auf folgendem Wege, der sich als sehr zweckmässig erwiesen hat. Aus dem grossen Wasserstoffapparat, den ich zur Darstellung des Jodwasserstoffs verwendet hatte, wurde zunächst recht lange, gewöhnlich über Nacht, also 15 Stunden etwa, Wasserstoff durch die Kugeln geleitet und zwar gleichzeitig durch 6, deren kapillare Ansätze an ein in 6 Röhren ausgehendes Zuleitungsrohr mit Kautschuk angefügt waren.

Der Wasserstoff trat dabei am kapillaren Ansatz ein, während er auf der anderen Seite durch vorgelegtes Sperrwasser in die Luft entwich. An diese Ansätze der Kugeln waren Schliffstücke angeschmolzen, die zu je zwei auf die Entbindungsrohre dreier kleiner Wasserstoffapparate passten. Ein solcher — seine Form und Verwendung wird durch die Skizze Fig. 4 verdeutlicht — bestand aus einer länglichen Flasche von etwa 150 ccm Inhalt. In ihren Hals war ein hohler Stopfen eingeschliffen, welcher, durch einen Glashahn abschliessbar, mit einem angeschmolzenen Mitscherlichschen Rohr zur Aufnahme konzentrierter Schwefelsäure in Verbindung stand. Das Ende dieses Rohres passte dann in das an die Kugel angeschmolzene Schliffstück. Einer dieser kleinen

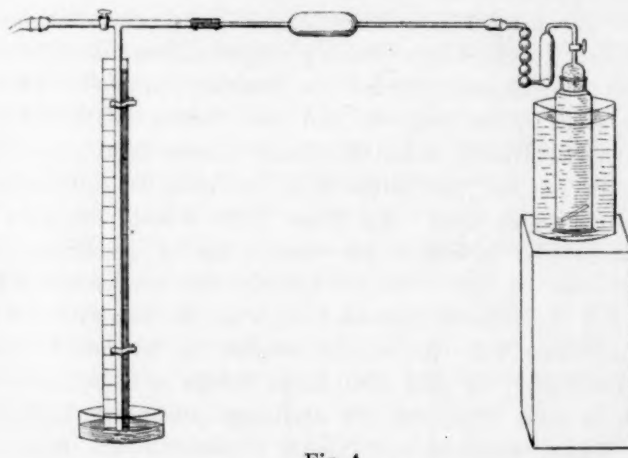


Fig. 4.

Wasserstoffentwickler wurde nun jedesmal in Thätigkeit gesetzt, wenn der Wasserstoff aus dem grossen Apparat lange genug die Kugeln durchströmt hatte. Zu dem Zweck wurde der Hohlraum seines Stopfens mit Baumwolle, das Mitscherlichsche Rohr zum Teil mit konz. Schwefelsäure gefüllt und durch einen kleinen Glaswollpfropf lose verschlossen. Danach wurde die Flasche in einem dickwandigen Becherglas mit Korken festgeklemmt, letzteres mit kleinen Eisstücken und Eiswasser gefüllt, dann die Flasche mit reiner ausgekochter und bei Luftabschluss auf 0° abgekühlter Salzsäure (3 Teile Salzsäure konz. rein, 7 Teile Wasser; spez. Gewicht der Mischung 1·06) und einem deren Menge ungefähr entsprechenden Stängelchen arsenfreien Zinks beschickt und der Stopfen aufgesetzt. Die Wasserstoffentwicklung verlief unter diesen Verhältnissen bald ziemlich stürmisch etwa 10 Minuten, danach aber sehr angenehm

gleichmässig und ruhig ungefähr 1 ½ Stunden lang, wobei das Eis allmählich schmolz und durch die langsame Erhöhung der Temperatur die zunehmende Verdünnung der Säure kompensiert wurde. Sobald die stürmische Entwicklung nachgelassen hatte und durch dieselbe die im Stopfen des Entwicklers und im Kugelrohr befindliche Luft verdrängt war, wurde der Apparat an eine der zwei mit dem passenden Schliffstück versehenen Kugeln angefügt, nachdem natürlich vorher in die letztere das zugehörige Jodröhrchen eingeführt worden war.

Diese Operationen wurden vollkommen ohne Unterbrechung des am kapillaren Ansatz in die Kugel eintretenden Wasserstoffstromes ausgeführt, und es gelang so in sehr befriedigender Weise die Vorteile einer langen Wasserstoffüberleitung mit denen kleiner Entwicklungsapparate zu vereinigen. Die mit dem kleinen Wasserstoffapparat verbundene Kugel wurde nunmehr mit ihrem kapillaren Ansatz an das Manometerrohr angefügt, welches ich oben bei den Zersetzungsfüllungen mit vermindertem Druck beschrieben habe.

Das Ansetzen liess sich nicht durch Anschmelzen ausführen; es wurde daher durch dicken Kautschukschlauch bewirkt, der mit Kupferdraht sorgfältig umwunden, einen sehr vollkommenen Verschluss lieferte[1]). Von der andern Seite her, also durch den später mit der Luftpumpe zu verbindenden Schlauch wurde auch noch aus einem Kippschen Apparat gleichzeitig Wasserstoff durch das Manometerrohr geleitet, der also mit dem andern zusammen durch den vertikalen Schenkel des Manometerrohrs austrat. Die Überleitung dauerte in dieser Art 1 bis 1 ½ Stunden.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Quecksilberschale unter das Manometerrohr gesetzt[2]), so dass der Nullpunkt der Skala mit der Oberfläche des Quecksilbers zusammenfiel, dann wurde der Hahn im Manometerrohr geschlossen, der daran befindliche Schlauch mit der Luftpumpe verbunden und diese in Thätigkeit gesetzt. Nunmehr wurde der Hahn am Entwicklungsgefäss geschlossen und der nicht kapillare Ansatz der Kugel mittels einer Stichflamme scharf an der Marke ab-

---

[1]) Derselbe hielt das Vakuum bei einer Probe vier Stunden lang mit einem Fallen des Quecksilbers um 1 mm.

[2]) Es erwies sich als unthunlich, den Wasserstoff fortwährend durch das Quecksilber streichen zu lassen. Das letztere okkludierte allem Anschein nach denselben teilweise und liess ihn dann beim Evakuieren in Form von Blasen wieder entweichen, was natürlich ein genaues Einstellen der Quecksilberkuppe unmöglich machte.

geschmolzen. Nachdem die Abschmelzstelle wieder völlig erkaltet, wurde durch vorsichtiges Öffnen des Hahns am Manometerrohr der Wasserstoff aus der Kugel gepumpt, bis die Höhe der Quecksilbersäule der Differenz zwischen dem herrschenden Barometerstande und dem für die jeweilige Zimmertemperatur erforderlichen Drucke gleich war, was bis auf $^1/_4$ mm genau sehr wohl erreichbar war. Endlich wurde der kapillare Ansatz der Kugel abgeschmolzen und zum Haken umgebogen.

Nach diesem Verfahren wurden die zur Untersuchung des Vorgangs der Bildung des Jodwasserstoffs erforderlichen Kugeln hergestellt: bei all seiner Genauigkeit war dasselbe jedoch etwas zu mühsam, um eine grosse Anzahl derartiger Versuche anzustellen, so dass die Zahl derselben gegenüber der der Zersetzungsversuche eine recht kleine geblieben ist.

Erhitzung der Kugeln.

Die Zersetzungs- und Bildungskugeln wurden nun in gleicher Weise systematisch der Erhitzung unterworfen. Dazu war stets für längere Zeit eine konstante Temperatur erforderlich, wie eine solche am bequemsten durch die Dämpfe konstant unter Rückfluss siedender Substanzen zu erzielen ist. Als derartige Siedemittel verwandte ich:

Fünffach-Schwefelphosphor für eine Temperatur von 518°.

Schwefel	für eine	Temperatur	von	448°
Reten	„	„	„	394
Quecksilber	„	„	„	350
Phenanthren	„	„	„	340
Diphenylamin	„	„	„	310
Anilin	„	„	„	182
Wasser	„	„	„	100

Es erschien später zweckmässig, noch für eine Temperatur von etwa 290° sowie eine von etwa 320° Versuche anzustellen. Ich versuchte als Siedemittel für dieselben zu benutzen:

β-Naphtylamin	Siedepunkt	294° und
p-Phenyltolylketon	„	326.

Doch zeigten beide Substanzen bei längerem Erhitzen trotz verschiedener Vorsichtsmassregeln sehr starke Verharzung, welche, mit einer Erhöhung des Siedepunkts verbunden, natürlich die Substanzen zur Erzielung einer konstanten Temperatur unbrauchbar macht. Die gewünschten Wärmegrade wurden daher später in einem Metallbade hergestellt, dessen Beschreibung ich weiter unten folgen lassen will. Die als Siedemittel verwendeten Substanzen wurden in äusserst einfachen

Dampfmänteln im Kochen erhalten. Und zwar dienten zu dem Zwecke teils gläserne unten zugeschmolzene Röhren von etwa 4 cm Durchmesser, teils eiserne Rohre von 63 mm Durchmesser mit eingeschweisstem Boden, beide von etwa 40—50 cm Länge. Die ersteren wurden anfangs für alle Flüssigkeiten verwendet. Sehr bald jedoch erwiesen sie sich für längere Erhitzungen als ungeeignet, so dass sie nur noch bei kurzer Dauer der Versuche für Schwefel und Schwefelphosphor benutzt wurden. In diesen Dampfmänteln hingen nun die zu erhitzenden Kugeln, und zwar in den Glasmänteln immer nur eine einzelne an einem unten zu einem Haken umgebogenen Glasstabe. In den Eisenröhren indes war Raum genug, um gleichzeitig vier Zersetzungskugeln zu erhitzen. Dieselben zu tragen bezweckte folgende einfache Vorrichtung. Durch den Stopfen des Rohres war ein dicker Glasstab bis fast auf den Boden des Rohres geführt; derselbe war etwa 6 und 14 cm von seinem unteren Ende je zweimal vor der Gebläselampe zusammengestaucht. In die beiden so gebildeten Rillen war je ein Kreuz von 4 Drahtösen eingefügt, das zum Tragen der vier Kugeln diente. Der Kork, der diesen Glasstab trug, war noch mit einigen anderen Vorrichtungen versehen. Zunächst war er bei allen eisernen Siederöhren noch einmal durchbohrt, um die Einführung eines Thermometers zu gestatten, welches erkennen liess, wie hoch die Dämpfe im Eisenrohre stiegen. Dann war in demselben bei den Arbeiten mit organischen Siedemitteln nahe am Rand ein weites Glasrohr eingefügt, das unter dem Stopfen umgebogen und schräg abgeschliffen war und sich mit dieser abgeschliffenen Seite gegen die Wand des Eisenrohres legte. Dasselbe diente dazu, etwa alle 24 Stunden ein wenig frische, zum Sieden erhitzte Substanz einzuschütten, die, ohne die Kugeln zu treffen, an den Wänden herunterlief und den Zweck hatte, die Verharzung der organischen Substanz und ihren Einfluss auf die Erhöhung des Siedepunktes unschädlich zu machen. Zum gleichen Zweck wurde bei den meisten organischen Siedemitteln Leuchtgas, zur Verhinderung von Entzündungen bei Schwefelphosphor Kohlensäure in langsamem Strome durch den Stopfen eingeleitet, und endlich war bei stark sublimierenden Substanzen durch den Stopfen ein Rührer von starkem Draht eingeführt, um das Sublimierende herunterzustossen.

Selbstverständlich ist, dass der Stopfen das Siederohr nicht luftdicht abschloss; zur Kommunikation mit der Atmosphäre war bei den gläsernen Dampfmänteln ein seitlicher Kerb in den Kork geschnitten, während bei den eisernen ein kleines durch den Stopfen gehendes Röhrchen dem gleichen Zwecke diente, sofern derselbe nicht schon durch das zum Nachschütten bestimmte Rohr erfüllt war. — Die Einrichtung

eines solchen Siederohres, das mit allen beschriebenen Hilfsapparaten versehen ist, und wie es zum Beispiel für Phenanthren gebraucht wurde, ist aus der Fig. 5 ersichtlich. Die Menge der verwendeten Siedemittel wurde derart gewählt, dass sie im geschmolzenen Zustand etwa 100 bis 150 ccm einnahm; sie steigerte sich natürlich bei den organischen Substanzen durch Nachschütten, bisweilen auf etwa 250 ccm.

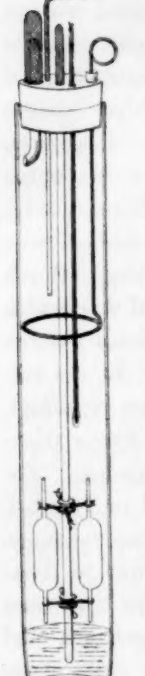


Fig. 5.

Das ebenfalls als Siedemittel verwendete Wasser wurde natürlich nicht in einem derartigen Rohre im Kochen erhalten. Vielmehr benutzte ich dazu ein Wasserbad von innen emailliertem Eisen, mit Einrichtung für konstantes Niveau, dessen Inhalt 4 Liter betrug. Auf dasselbe liess ich einen Dampfdom von dünnem Eisenblech, in Höhe von 20 cm aufsetzen. Derselbe war vollständig mit Asbestpappe überkleidet und liess den Dampf durch einen Tubus mit eingefügtem 50 cm langem, ziemlich weitem Glasrohr entweichen. Die Kugeln waren darin an einem in der Mitte des Deckels angebrachten Haken aufgehängt.

Was nun endlich das zur Erzielung der Temperaturen von 320° und 290° benutzte Metallbad anlangt, so bestand dasselbe aus einem von dünnem Eisenblech gepressten Tiegel von 13 cm oberem Durchmesser, wie solche im Handel — für Ölbäder bestimmt — zu haben sind. Auf diesen war ein 20 cm hoher Cylinder vom gleichen Material aufgefalzt und mit Hartlot angelötet. Nahe am Boden trug dies Gefäss einen Ring von starkem Draht, an dem die Kugeln, vom Auftrieb im geschmolzenen Metall gehoben, hingen. Um diesen länglichen Tiegel war nun mit einem etwa 3 cm grösseren Durchmesser ein im ganzen 42cm hoher Mantel von Asbestpappe gelegt, der durch Drähte zusammengehalten wurde. Sein oberer Rand fiel mit dem oberen Rande des Tiegels zusammen, während er nach unten weit über denselben hinausragte und die zur Erwärmung dienende Flamme vor Zugluft schützte. Zur Beobachtung der Flamme war in der Höhe derselben eine fensterartige, durch das ausgeschnittene Stück wieder zu verschliessende Öffnung eingelassen. Der Tiegel ruhte auf zwei gewöhnlichen Stativringen, die miteinander durch Draht verbunden waren, dass die Muffen sich gegenüber standen. Diese waren dann in der gewöhnlichen Weise an zwei Stative angeschraubt, von denen das eine, kleinere, ganz auf der Platte des anderen stand, wodurch es möglich wurde, die sehr grosse Last des Metallbades sicher zu befestigen. Die

durch das Aufsetzen auf die Ringe erforderlich gemachten Einschnitte im Asbestmantel wurden nachher sorgfältig wieder verschlossen, so dass die Flamme, durch keinerlei Zugluft beunruhigt, die gesammten Heizgase zwischen Asbestmantel und Tiegel hindurchströmen lassen musste. Es hatten daher die oben zwischen Tiegel und Asbestmantel austretenden Gase die ziemlich hohe Temperatur von etwa 250°, was zur Erhöhung der Temperaturkonstanz im Innern des Tiegels von sehr wesentlichem Vorteil war. Die letztere wurde noch vermehrt dadurch, dass der Deckel des Tiegels ebenfalls mit Asbestpappe überkleidet war. Die Füllung bestand aus einem Gemisch von etwa 2 Teilen Blei und einem Teil Zinn, im ganzen etwa 20 Kilo Legierung. Um diese Metallmasse nun auf einer konstanten Temperatur zu erhalten, hatte ich zuerst einige Schwierigkeiten zu überwinden. Ich versuchte es anfangs mit Hilfe eines grossen Moitessierschen und eines kleinen Giroudschen Gasdruckregulators, die hintereinander in die Gasleitung eingeschaltet die Unebenheiten des Gasdruckes in der That vollständig entfernten. Doch erwies sich die Konstanz der Temperatur noch als sehr unvollkommen; sie schwankte, wohl wegen der wechselnden Zimmertemperatur, um etwa 10°. Ich schaltete nun in die Gaszuleitung einen Thermoregulator nach Reichert ein, der, in das Metallbad eingesenkt, durch Steigen und Fallen seiner Quecksilberkuppe die Gaszuströmung regulierte. Derselbe wirkte zwar sehr gut, allein bald wurde der Siegellack, mit dem die seitlich eingeführte Eisenschraube befestigt ist, warm und weich, und erst als ich diesen durch ein langsam von kaltem Wasser durchströmtes, mehrmals herumgewundenes Bleirohr kühlte, war diese Gefahr beseitigt. Nun allerdings lieferte der Apparat eine sehr konstante Temperatur, die Schwankungen betrugen kaum einen Grad. Ich mass dieselbe mit einem dauernd in der Legierung steckenden Thermometer, das durch ein zweites, ab und zu eingeführtes kontrolliert werden konnte. Die Fehler der Thermometerteilungen suchte ich dadurch zu umgehen, dass ich statt der Temperatur von 290° und 320° diejenigen einhielt, welche um 20° unter bez. 10° über dem Siedepunkt des Diphenylamins lagen,

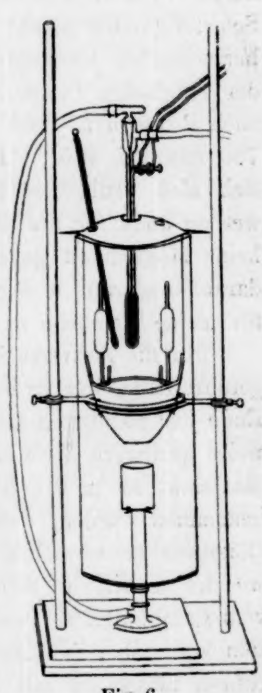


Fig. 6.

welchen das betreffende Thermometer angab. — Übrigens habe ich auch von diesem Apparat eine Skizze der Abhandlung beigegeben, welche den Durchschnitt desselben darstellt (Fig. 6).

Einen ähnlichen Grad der Genauigkeit in der Konstanz der Temperatur, wie dieses Legierungsbad, zeigten nun auch die als Siedemittel verwendeten Flüssigkeiten: auch sie lieferten leider keine absolut genaue Temperatur. Abgesehen von den Unsicherheiten, die durch unreine Substanzen, Überhitzen der Dämpfe, Verharzung der Siedemittel bewirkt wurden, und deren Vermeidung im allgemeinen keine grossen Schwierigkeiten machte, war es die Abhängigkeit der Siedepunkte vom herrschenden Barometerstande, die recht beträchtliche Schwankungen der erhaltenen Temperaturen hervorrief. Beispielsweise siedet Schwefel nach Regnaults Beobachtungen unter 760 mm Druck bei 448·4°, unter 780 mm bei 450°. Die Schwankungen seines Siedepunktes bewegen sich also wenigstens innerhalb zweier Grade. Ähnliche Unterschiede werden auch für die übrigen Siedemittel anzunehmen sein. Da es aber keine Möglichkeit geben dürfte, sie zu eliminieren, so muss ich mich darauf beschränken, ihr Vorhandensein als sehr bedeutsame Fehlerquelle für meine Versuche zu konstatieren.

Für die Zeitversuche, von denen ich eine beträchtliche Anzahl ausgeführt habe, war es naturgemäss von grosser Wichtigkeit, Anfang und Ende der Erhitzung scharf zu beobachten. Es machte dies glücklicherweise geringere Schwierigkeiten, als zu erwarten gewesen wäre. Der Endpunkt ist natürlich der Moment, wo die Kugeln aus dem Dampf genommen wurden, was mit grosser Präzision durch Hinaufziehen des Glasstabs zu erreichen war. Als Anfangspunkt betrachtete ich den, wo die schnell in den Dampf eingetauchten Kugeln eben vollständig vom Dampf umhüllt wurden. Das liess sich bei den in gläsernen Mänteln kochenden Substanzen leicht beobachten. Bei den eisernen Siederöhren musste es mit Hilfe eines eingesenkten Thermometers erkannt werden, wie hoch die Dämpfe der Substanz im Innern hinaufstiegen; ein Verfahren, das natürlich an Schärfe hinter der direkten Beobachtung weit zurückstand, das aber im Verhältnis zur langen Dauer der Erhitzung in den Eisenrohren (nie unter 10 Stunden) vollkommen seinen Zweck erfüllte.

Von der Art der Erhitzung wäre nun nur noch ein, allerdings sehr wesentlicher, Punkt hervorzuheben, dass nämlich alle Versuche im Dunkeln ausgeführt werden mussten. Lemoine hatte schon beobachtet, dass sich Jodwasserstoff im Licht zersetzt. Auch mein mit der grössten

Sorgfalt gereinigter Jodwasserstoff zeigte sich lichtempfindlich: dem Sonnenlicht exponiert füllten sich die Kugeln allmählich mit schönen glänzenden Jodkrystallen. Einige zur Orientierung angestellte Bestimmungen gaben für die Menge zersetzten Gases (die Gesamtmenge gleich eins gesetzt): nach 10 sehr sonnigen Tagen: 0·58, nach Verlauf des Sommers: . . . . 0·99. Es zeigte sich also ein langsamer aber so gut wie vollständiger Zerfall. Da nun gar nicht abzusehen ist, in wie weit dieser Zerfall durch Erhitzung beschleunigt werden kann, so mussten die Erhitzungsversuche unter Ausschluss des Lichts ausgeführt werden. Diejenigen, bei welchen Glasmäntel zur Verwendung gelangten, wurden daher in einem dunklen Raume ausgeführt. Die eisernen Siederohre, für deren Tag und Nacht ununterbrochen fortgesetzte Erhitzung kein Dunkelzimmer zur Verfügung stand, wurden durch Schwärzen der aus dem Kork herausragenden Glasteile, oder Überstülpen geschwärzter Glasröhren über dieselben, dem Licht unzugänglich gemacht. Das Metallbad schützte die Kugeln von selbst vor Licht, während die im Wasserbad erhitzten von undurchsichtigen Röhren eingeschlossen waren.

Bestimmung der Resultate.

Soviel etwa von der Art des Erhitzens meiner Versuchsgefässe.

Es bliebe nun von den allgemeinen Methoden nur noch die Bestimmung der Resultate zu besprechen.

Dieselbe geschah in der gleichen Weise, wie es bei den oben citierten Arbeiten von Viktor Meyer und Krause, und Viktor Meyer und Askenasy geschehen war, indem die Kugeln unter einem wässrigen Absorptionsmittel geöffnet wurden. Die eindringende Flüssigkeit absorbierte Jodwasserstoff und Jod, während der beim Erhitzen in Freiheit gesetzte Wasserstoff als Gasblase zurückblieb. Die Bestimmung des letzteren geschah nun, wie bei den eben erwähnten Arbeiten, nicht durch volumetrische Messung, sondern durch Wägung der den Gasvolumen gleichen Volume des Absorptionsmittels, ein Verfahren, durch das überhaupt erst das Arbeiten mit so kleinen Versuchsobjekten möglich gemacht wurde. Als Absorptionsmittel benutzte ich bei einigen Vorversuchen ausgekochtes destilliertes Wasser, dessen Verwendung ich indes bald aufgeben musste, weil es den Wasserstoff in recht reichlichen Mengen löste. Die gewöhnlich für derartige Zwecke gebrauchte gesättigte Kochsalzlösung erwies sich ebenfalls als ungeeignet für meinen Zweck, weil der Jodwasserstoff — wie Salzsäuregas — aus ihr festes krystallinisches Kochsalz abschied und dieses die Kapillaren verstopfte.

Ich versuchte daher Kalilauge anzuwenden, und bin schliesslich bei der Verwendung derselben stehen geblieben, da sie ihren Zweck vollkommen erfüllte. Sie löste so gut wie keinen Wasserstoff auf und zeigte beim Arbeiten — ausser etwa den durch ihre starken ätzenden Eigenschaften bedingten — keine Mängel. Sie wurde so konzentriert gewählt, dass ihr spezifisches Gewicht ungefähr 1·30 — 1·35 betrug. Vor jedesmaligem Gebrauch wurde dieselbe, um sie luftfrei zu machen, mit etwa der doppelten Menge Wasser verdünnt und durch heftiges Kochen wieder auf ihr ursprüngliches Volum eingeengt, um schliesslich unter Luftabschluss zu erkalten.

Über diesem Absorptionsmittel also wurden die Kugeln geöffnet. Eine der Kapillaren wurde mit dem Glasmesser angeritzt und mit einer Zange unter der Kalilauge abgebrochen. Durch die beim Abkühlen erfolgte Abscheidung des Jods in fester Form war der in den Kugeln herrschende Druck immer etwas vermindert, so dass die Flüssigkeit momentan eindrang. Nur bei den unter erhöhtem Druck gefüllten Kugeln würde das ohne weiteres nicht der Fall gewesen sein; ich kühlte daher diese Kugeln zwischen dem Anritzen der Kapillaren und dem Eintauchen in die Kalilauge mit Kohlensäure-Äther-Brei ab. Der Jodwasserstoff wurde in der nicht angeritzten Kapillare fest, und wenn das Eintauchen und Abbrechen der Spitze nicht allzu langsam ausgeführt wurde, drang auch bei diesen Kugeln die Flüssigkeit schnell ein, ohne dass Gasblasen herausgetreten wären. Ich wählte dieses Verfahren, die Druckkugeln zu öffnen, einmal, weil es viel weniger mühsam war als irgend ein anderes, bei dem heraustretende Wasserstoffblasen für sich hätten aufgefangen und bestimmt werden müssen, und zweitens, weil es vor diesen letzteren, welche alle Wägefehler infolge der zwei Bestimmungen würden verdoppelt haben, auch den Vorzug weit grösserer Genauigkeit besass. —

Zur Ausgleichung des Druckes zwischen dem eingeschlossenen Wasserstoff und der Atmosphäre liess ich die Kugeln mit innen und aussen gleich hohem Flüssigkeitsniveau über Nacht stehen. Danach wurden dieselben herausgenommen, schnell horizontal gelegt, mit Wasser von Zimmertemperatur abgespült, abgetrocknet und auf einer ein halbes Centigramm noch genau angebenden Wage gewogen: Gewicht I. Nunmehr wurde, unter Vermeidung eines Verlustes von Glassplittern, die zweite Kapillare angeritzt und abgebrochen, die Kugel ganz voll Kalilauge gesaugt und wieder gewogen: Gewicht II. Eine Wägung endlich der leeren und trocknen Kugel ergab das Gewicht III.

Die Differenz der Gewichte II — I ist nun die Menge freien Wasser-

stoffs ausgedrückt in Grammen der verwendeten Kalilauge. Die Differenz II — III ist das früher vom Jodwasserstoff eingenommen gewesene Gesamtvolum der Kugel, in denselben Grössen gemessen. Um beide miteinander vergleichen zu können, war natürlich noch erforderlich, das Volum des Wasserstoffs auf Barometerstand und Zimmertemperatur, welche beim Füllen geherrscht hatten, zu reduzieren. Die Grösse dieser Reduktion war ziemlich unbedeutend bei den unter gewöhnlichem Druck gefüllten Kugeln. Da sie jedoch auf die Resultate genauer Versuche immerhin einen merklichen Einfluss ausübt, so wurde sie, ausser bei den anfänglichen Versuchen, auch hier stets berücksichtigt. Für die Versuche mit abgeändertem Druck dagegen war sie selbstverständlich nie zu vernachlässigen. Ihre Ausführung war eine äusserst einfache: Herrschte beim Füllen Druck p_f und Temperatur t_f, beim Wägen Druck p_w und Temperatur t_w, so war — nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz und dem von Gay-Lussac —, der betreffende Reduktionsfaktor:

$$\frac{p_w}{p_f} \cdot \frac{1 + \alpha t_f}{1 + \alpha t_w} \; (\alpha = 0{\cdot}00367).$$

Bei der Berechnung verwendete ich wieder die von Bunsen in den „Gasometrischen Methoden“ gegebenen Logarithmen von $(1 + \alpha t)$. Das Verhältnis des so korrigierten Wasserstoffvolums zum halben Gesamtvolum —, das ja ursprünglich vom Wasserstoff des Jodwasserstoffgases eingenommen war, — war das gleiche, wie das zwischen zersetztem und vorhanden gewesenem Jodwasserstoff, oder gleich der Menge zersetzten Jodwasserstoffs, wenn die Gesamtmenge gleich eins gesetzt war. Die Bestimmung und Berechnung dieser Grösse, in der ich die Resultate von allen meinen Zersetzungsversuchen ausgedrückt habe, waren demnach äusserst einfache. Etwas komplizierter gestalteten sich dieselben bei den Bildungsversuchen: die hierfür verwendeten Kugeln hatten einen nicht kapillaren Ansatz, dessen Volum nicht wie das des abgeschnittenen Stückchens Kapillare bei den Zersetzungsversuchen vernachlässigt werden konnte. Ich verschloss daher bei ihnen, nach dem Herausheben aus der Kalilauge, den offnen kapillaren Ansatz mit einem Stückchen Gummischlauch und Glasrohr, wog, schnitt den nicht kapillaren Ansatz zum Teil ab und füllte dies abgeschnittene Stück und die Kugel mit Hilfe einer fein ausgezogenen Kapillarpipette mit Kalilauge, worauf dann die zweite und dritte Wägung in der oben beschriebenen Weise vor sich gehen konnte. Die relative Menge gebildeten Jodwasserstoffs musste ebenfalls auf einem etwas anderen Wege aus den Zahlen der Wägungen ermittelt werden; dieselbe war gleich der relativen Menge gebundenen

— also als Gas verschwundenen — Wasserstoffs. Diese letztere entsprach wieder der Differenz zwischen halbem Gesamtvolum und korrigiertem Volum Wasserstoff. Eine Division dieser Differenz durch das halbe Gesamtvolum ergab die relative Menge gebildeten Jodwasserstoffs.

Diese Bestimmung der Gasvolumina durch Wägung hatte natürlich zur Voraussetzung, dass die zur Messung verwendeten Grössen vollkommen einheitlich waren, das heisst, dass die anfangs eingedrungene und später nachgesaugte Kalilauge das gleiche spezifische Gewicht besassen. Das war in der That der Fall. Ich habe, um es zu kontrollieren, verschiedene Male nach der Wägung III die Kugeln noch einmal voll Kalilauge gesaugt, aus demselben Glase, aus dem etwa zehn Minuten früher die zum Vollsaugen der Kugel zwischen Wägung I und II verwendete Lauge entnommen war. Dabei habe ich zwischen dem ursprünglich ermittelten und auf diese Weise bestimmten Gesamtvolum nie eine grössere Differenz als etwa 0·02 gr (auf im ganzen 16—19 gr) beobachtet, — und auch diese nur in dem exceptionellen Fall, dass in der Nähe der Kalilauge die Kohlensäure entwickelnde Kältemischung stehen geblieben war —, einen Unterschied, der das Resultat erst in der vierten Dezimale ein wenig beeinflusst, also vernachlässigt werden konnte. Ebenso liess ich die geringe Tension des Dampfes der Flüssigkeit, sowie die nur spurenhafte Löslichkeit des Wasserstoffs in der ziemlich starken Kalilauge unberücksichtigt, zumal diese beiden Faktoren die Resultate in entgegengesetzter Richtung beeinflusst haben würden.

Spezieller Teil.

Resultate der Untersuchungen.

Versuche über die untere Temperaturgrenze der beginnenden Zersetzung.

Mit den im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungsmethoden ausgerüstet, unternahm ich nun eine ziemlich eingehende Untersuchung über das Verhalten des Jodwasserstoffgases in der Hitze. Ich ging dabei, wie schon eingangs der Abhandlung erwähnt, von der Vermutung aus, dass reiner, von Luft, soweit es eben irgend möglich ist, befreiter Jodwasserstoff durchaus nicht so leicht und nicht schon bei so niederen Temperaturen zerfalle, wie das allgemein angenommen wird, und in diesem Sinne versuchte ich eine untere Temperaturgrenze der beginnenden Zersetzung meines Gases zu finden.

Ich verwandte daher für meine bezüglichen Versuche zuerst eine Temperatur, die weit über der von den Lehrbüchern als Temperatur des beginnenden Zerfalls angegebenen von 180° liegt, die des siedenden Diphenylamins. Allein schon nach 24stündigem Erhitzen zeigte sich eine deutliche Bläuung des Gases, und bei weiteren Versuchen ergab sich eine bald reichlich nachweisbare Zersetzung. Dieser Umstand veranlasste mich, zur Fortsetzung der Versuche eine viel tiefere Temperatur zu wählen; ich erhitzte einige meiner Kugeln im Dampfe von siedendem Anilin (182°). Aber auch hier zeigten die Kugeln, allerdings erst nach viel längerem Erhitzen, einen ganz schwachen bläulichen Schimmer, und nach recht ausgedehnter Dauer der Versuche liessen sich nennenswerte Mengen freien Wasserstoffs nachweisen. So gaben zwei Kugeln, die 100 Stunden lang erhitzt worden waren, folgende Resultate:

Volum Wasserstoff[1])	Gesamt-Volum[1])	Zersetzter Jodwasserstoff
0·04	17·48	0·0046
0·035	17·50	0·0040

Zur Kontrolle wurde daneben eine unerhitzte Kugel derselben Füllung über derselben Kalilauge geöffnet. Es blieb darin eine minimale, vom nicht vollständig verdrängten Wasserstoff herrührende Gasblase, deren Grösse ungefähr 0·0002 des Gesamtvolums entsprach. Es tritt also schon im Dampfe siedenden Anilins Zerfall des Jodwasserstoffgases ein; damit indes irgend nennenswerte Mengen zersetzt werden, dazu bedarf es schon recht lange fortgesetzter Erhitzung, und selbst bei den 100stündigen Versuchen konnte von einer Blaufärbung des Gases nicht gesprochen werden.

Demgemäss bedarf die Angabe der Lehrbücher, der Zerfall des Jodwasserstoffs beginne bei 180°, einer erheblichen Einschränkung: in den für gewöhnlich zu derartigen Versuchen verwendeten Zeiträumen ist eine Zersetzung nicht zu konstatieren. Die bisher beobachtete, aus einer Blaufärbung erschlossene[2]) tritt bei einem mit der grössten Sorgfalt von Luft befreiten Jodwasserstoff bei nicht ganz aussergewöhnlicher Dauer der Versuche nicht ein; sie ist daher bei den älteren Versuchen unzweifelhaft auf die Anwesenheit des Luftsauerstoffs zurückzuführen. Indes hatte auch mein soweit eben möglich reines Gas bei der Temperatur von 182° eine minimale Zersetzung beobachten lassen. Ich beschloss daher den Versuch bei dieser Temperatur fortzusetzen. Um jedoch dabei das immerhin ziemlich unbequeme anhaltende Kochen von Anilin zu vermeiden, liess ich einige meiner Kugeln in den Dampfkessel einer Fabrik thun. Derselbe arbeitete mit 6 ½ Atmosphären Überdruck

[1]) Ausgedrückt in g Kalilauge. [2]) Hautefeuille l. c.

also 7 1/2 Atmosphären Druck, demnach bei einer Temperatur von etwa 170°. Zum Schutze gegen das heisse Wasser waren die Kugeln in eins meiner eisernen Siederohre eingelötet. Leider aber erwies sich die Hülle als ungenügend. Als nach 6 Wochen das Rohr mir wieder zugestellt wurde, war Wasser in dasselbe eingedrungen und alle darin befindlichen Kugeln zerstört. Von einer Wiederholung des Versuchs sah ich ab, weil ja auch schon durch die geringe im Anilindampf beobachtete Zersetzung bewiesen war, dass die Reaktion bei dieser Temperatur vor sich geht.

Durch diese Beobachtung hatte ich die Überzeugung gewonnen, dass eine untere Temperaturgrenze für die Zersetzung des Jodwasserstoffs überhaupt nicht festzustellen ist. In der That ist aus keinen theoretischen Erwägungen ein Grund abzuleiten, warum es eine bestimmte Temperatur der beginnenden Zersetzung, überhaupt des Eintretens derartiger Reaktionen geben solle; vielmehr ist es berechtigter anzunehmen, dass die bei höherer Temperatur schnell sich abspielende Reaktion bei den niederen Wärmegraden zu ihrer Vollendung nur eben viel mehr Zeit gebraucht, dass also der Unterschied zwischen hoher und tiefer Temperatur in dieser Hinsicht nur graduell, durchaus nicht wesentlich ist. Ich habe nun versucht, um diese Ansicht durch das Experiment zu stützen, den fraglichen Vorgang bei einer Temperatur sich abspielen zu lassen, die weit unter der sonst als „Zersetzungstemperatur" bezeichneten liegt, bei der des siedenden Wassers. Ich schloss zu dem Zweck einige meiner Kugeln durch Einschmelzen in Glasröhrchen ein; diese wieder steckte ich in ziemlich lange Eisenrohre, mit eingeschweisstem Boden, auf die ich einen Deckel mit gewöhnlichem Lötzinn auflöten liess. Bei beiden Operationen wurde Erwärmung und Belichtung der Kugeln sorgfältig vermieden. So geschützt wurden nun die Kugeln in das oben beschriebene Wasserbad gehängt und das Wasser desselben während dreier Monate (90 Tage) im Sieden erhalten. Bei dem Herausnehmen zeigten die Kugeln einen ganz schwachen bläulichen Schimmer, ungefähr von derselben Intensität wie die 100 Stunden auf 182° erhitzt gewesenen. Über Kalilauge geöffnet gaben sie ihren Inhalt durchaus nicht vollkommen an dieselbe ab, sondern hinterliessen Gasblasen, die wesentlich grösser waren als die in unerhitzt geöffneten Kugeln hinterbleibenden. Die Wägungen von 4 Kugeln ergaben:

Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Zersetzter Jodwasserstoff
0·015	15·90	0·0019
0·010	16·28	0·0012
0·020	16·61	0·0024
0·015	15·99	0·0019
		Mittel 0·0019

während unerhitzt geöffnete Kugeln nur 0·0002 ergeben haben würden. Durch dieses Resultat glaube ich den experimentellen Nachweis geliefert zu haben, dass in der That ein wesentlicher Unterschied zwischen hohen und niederen Wärmegraden mit Rücksicht auf die Reaktion des Zerfalls von Jodwasserstoff nicht besteht, dass der letztere vielmehr bei allen Temperaturen — bei denen Jodwasserstoff gasförmig ist — vor sich geht, wobei seine Geschwindigkeit allerdings in hohem Grade mit der Temperatur wächst.

Feststellung der Gleichgewichtszustände für verschiedene Temperaturen.

Während es bei diesen niedrigen Wärmegraden ungeheuer lange ausgedehnter Versuche bedurfte, um eine Zersetzung des Jodwasserstoffs beobachten zu können, wächst die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit steigender Temperatur in ganz enormer Weise. Gleichzeitig geht aber bei der erhöhten Temperatur wie bekannt auch die entgegengesetzte Reaktion vor sich. Joddampf und Wasserstoff verbinden sich bei den Bedingungen des Versuches, und die beiden inversen Vorgänge streben einem Gleichgewichtszustande zu, der natürlich, einmal erreicht, durch noch so langes Erhitzen nicht mehr verändert wird. Derselbe ist bei verschiedenen Temperaturen ein wechselnder. Ich beschäftigte mich damit, für einige leicht konstant zu erhaltende Temperaturen denselben festzustellen. Meine ersten Versuche zielten dahin, dies für die

Temperatur des siedenden Schwefels

auszuführen. Diese anfänglichen Versuche wurden unter Benutzung von Wasser als Absorptionsmittel angestellt. Ihre Resultate sind die folgenden:

Zeit der Erhitzung		Zersetzte Menge Jodwasserstoff
Stunden	Minuten	
8	25	0·2528
7	20	0·2026
16	00	0·1892
16	00	0·1970
18	00	0·1906
18	00	0·1830
22	08	0·1800
34	50	0·1760
34	50	0·1820
2	45	0·2202
2	00	0·1970
2	00	0·1900
2	00	0·1864
2	00	0·1980
		0·1950

Die Übereinstimmung der Zahlen ist sehr wenig befriedigend: es sind eben die ersten Versuche, die ich anstellte. Ihr Mittelwert ist ferner naturgemäss zu klein, da das als Absorptionsmittel verwendete Wasser auch etwas Wasserstoff auflöste. Bringt man aber bei ihnen eine Korrektur an, die sich aus der Menge eingedrungenen Wassers und dem Absorptionskoëffizienten desselben für Wasserstoff (0·019 nach Bunsen) ergiebt — dieselbe beträgt etwa 0·016 — so ergeben sie den, wie ich später fand, ziemlich richtigen Wert 0·2110. Doch sind diese Versuche nur als vorläufige anzusehen und werden daher im weiteren nicht berücksichtigt werden.

Unter Anwendung von Kalilauge als Absorptionsmittel stellte ich nun zunächst 8 Versuche an, bei denen die Temperatur- und Druckunterschiede beim Füllen und Wägen nicht in Betracht gezogen wurden, und die demgemäss noch immer etwas unsicher sind.

Ihre Wägungen ergaben folgende Resultate:

Zeit der Erhitzung Stunden	Minuten	Volum Wasserstoff[1])	Gesamt-Volum [1])	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
2	24	1·84	17·15	0·2146	— 0·0004
2	24	1·85	17·00	0·2176	+ 0·0026
2	24	1·86	17·09	0·2176	+ 0·0026
3	—	1·79	16·53	0·2166	+ 0·0016
3	—	1·81	17·19	0·2106	— 0·0044
4	—	1·87	17·45	0·2143	— 0·0007
4	—	1·82	17·02	0·2138	— 0·0012
4	—	1·78	16.58	0·2147	— 0·0003
				Mittel **0·2150**	

Mit Berücksichtigung von Druck und Temperatur beim Füllen und Wägen ergaben 4 Versuche folgende Zahlen:

Zeit der Erhitzung	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum H	Korrigiertes Volum Wasserstoff	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
5½ Std.	1·83	16·99	$\frac{1+18{\cdot}2\alpha}{1+18{\cdot}0\alpha}\cdot\frac{749{\cdot}5}{753{\cdot}6}$	1·824	0·2151	+ 0·0008
5½ „	1·77	16·56	„	1·766	0·2133	— 0·0010
3 „	1·82	16.46	$\frac{1+15\alpha}{1+19{\cdot}4\alpha}\cdot\frac{749{\cdot}5}{760}$	1·767	0·2153	+ 0·0010
3 „	1·81	16·49	„	1·758	0·2136	— 0·0007
					Mittel **0·2143**	

Der Mittelwert dieser letzten Versuche, der übrigens von dem der vorher besprochenen 8 sehr wenig abweicht, wird als der genaueste späteren Berechnungen zu grunde gelegt werden.

[1]) Immer ausgedrückt in Grammen der verwendeten Kalilauge.

Ähnliche Resultate erhielt ich bei Versuchen, die vom freien Jod und Wasserstoff ihren Ausgang nahmen. Wie weiter oben angegeben, waren die für dieselben bestimmten Gefässe so beschickt worden, dass ihr Inhalt unter gleichen Bedingungen in Reaktion treten konnte, wie der unter gewöhnlichem Druck in die Erhitzungsgefässe gefüllte Jodwasserstoff. Dem Begriff der inversen Reaktionen zufolge müssten diese Versuche zu demselben Gleichgewichtszustand führen, wie die obigen: innerhalb der hier ziemlich weiten Versuchsfehlergrenzen wurde das vollkommen erreicht. Die einzelnen Resultate sind folgende:

Zeit der Erhitzung	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum H	Korrigiertes Volum H	Gebildeter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel	Freigebliebene Elemente
70 Min.	4·61	39·55	$\frac{735}{760}$	4·459	0·7925	+ 0·0029 —	0·2075
70 „	4·41	39.76	„	4·265	0·7852	— 0·0052 +	0·2148
80 „	4·54	39·57	„	4·394	0·7776	— 0·0120 +	0·2224
120 „	3·98	37·26	nicht beobachtet		0·7864	— 0·0032 +	0·2136
130 „	3·88	37·19	„		0·7913	+ 0·0017 —	0·2087
180 „	3·84	37·56	„		0·7956	+ 0·0060 —	0·2044
480 „	3·98	39·53	„		0·7986	+ 0·0090 —	0·2014
				Mittel:	**0·7896**		**0·2104**

Ihre Übereinstimmung unter einander ist aber eine ziemlich mittelmässige; die Übereinstimmung des aus ihnen sich ergebenden Mittelwertes für die frei bleibenden Elemente (0·2104) mit dem aus den massgebenden Zersetzungsversuchen abgeleiteten (0·2143) ist also ganz befriedigend zu nennen. Den gleichen Grad von Genauigkeit zeigen die bei der

Temperatur des siedenden Quecksilbers

durchgeführten Versuche. Vom fertigen Jodwasserstoff ausgehend stellte ich zunächst 12 Versuche an ohne Berücksichtigung von Druck und Temperatur beim Füllen und Wägen. Dieselben lieferten nachstehende Tabelle:

Zeit der Erhitzung Stunden	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
96	1·56	17·85	0·1749	+ 0·0018
96	1·45	16·94	0·1712	— 0·0019
96	1·51	17·49	0·1727	— 0·0004
96	1·41	16·88	0.1670	— 0·0061
120	1·49	17·29	0·1724	— 0·0007
120	1·52	17·17	0.1770	+ 0·0039
120	1·48	17·18	0·1720	— 0·0011
120	1·41	16·69	0·1690	— 0·0041
200	1·50	16·92	0·1773	+ 0·0042
200	1·46	17·04	0·1713	— 0·0018
260	1·44	16·59	0·1736	+ 0.0005
400	1·44	16.07	0·1792	+ 0·0061
		Mittel	**0·1731**	

Unter Beobachtung der Korrekturen erhielt ich später Folgendes:

Zeit der Erhitzung	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korr. Volum Wasserstoff	Zersetzter Jod-wasserstoff	Abweichung vom Mittel
Stunden 96	1.39	16.80	$\frac{1+15\alpha}{1+21.2\alpha}\cdot\frac{751.5}{760}$	1.500	0.1751	− 0.0012
140	1.51	17.34	$\frac{1+18.2\alpha}{1+16.5\alpha}\cdot\frac{757.3}{753.6}$	1.525	0.1759	− 0.0004
140	1.69	19.41	$\frac{1+22.0\alpha}{1+16.5\alpha}\cdot\frac{757.3}{756.0}$	1.725	0.1778	+ 0.0015
					Mittel **0.1763**	

Die letztere Zahl wurde als die massgebende angenommen.

Von den freien Elementen ausgehend, führte ich hier nur zwei Bestimmungen aus:

Zeit der Erhitzung	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korr. Vol. Wasserstoff	Gebildeter Jod-wasserstoff	Abweichung vom Mittel	Frei-gebliebene Elemente
Stunden 96	3.20	37.09	$\frac{1+15\alpha}{1+17.0\alpha}\cdot\frac{754.8}{760}$	3.156	0.8298	+ 0.0036 −	0.1702
120	3.34	37.12	$\frac{1+15\alpha}{1+17.5\alpha}\cdot\frac{754.8}{760}$	3.293	0.8226	− 0.0036 +	0.1774
					Mittel **0.8262**		**0.1738**

Auch hier ist die Übereinstimmung mit den Zersetzungsversuchen wohl befriedigend. Für alle übrigen von mir verwendeten Temperaturen ausser diesen beiden habe ich einmal keine Bildungsversuche mehr angestellt, andrerseits bei den durchgeführten Zersetzungsversuchen die Temperatur und den Druck beim Füllen und Wägen beobachtet und die bezügliche Korrektur in die Berechnung der Resultate einbezogen. Nur bei der Temperatur des siedenden Diphenylamins ist das letztere noch in mangelhafter Weise geschehen, indem die nötigen Beobachtungen nicht zur Zeit der Füllungen und Wägungen ausgeführt worden sind, weshalb nur die anderweit beobachteten Barometerstände nachträglich als Korrektionsgrössen eingeführt werden konnten.

Die höchste von mir verwendete Temperatur ist die

Temperatur des siedenden Fünffach-Schwefelphosphors P_2S_5 518°.

Viel höher kann man nicht wohl mit Versuchen über das Verhalten des Jodwasserstoffs gehen. Denn bei diesen Wärmegraden gehen die Reaktionen mit solcher Geschwindigkeit vor sich, dass während der Ab-

kühlung noch merklich Zersetzung oder Bildung von Jodwasserstoff eintreten kann, demnach der gefundene Wert für das Gleichgewicht nicht der angewandten Temperatur, sondern einer etwas tieferen entsprechen würde und dann natürlich höchst ungenau sein müsste.

Für Schwefelphosphor ist indes dieser Umstand noch nicht störend, wie die ausgezeichnete Übereinstimmung der erhaltenen Zahlen beweist. Die Herstellung des Gleichgewichts braucht immerhin noch 15 Minuten. Ich erhielt bei dieser Temperatur folgende Resultate:

Zeit der Erhitzung	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jod-wasserstoff	Abweichung vom Mittel
Minuten						
15	1·95	16·86	$\frac{1+19{\cdot}8\,\alpha}{1+17{\cdot}5\,\alpha}\cdot\frac{757{\cdot}7}{749{\cdot}2}$	1·988	0·2358	— 0·0005
15	2·01	17·19	„	2·049	0·2384	+ 0·0021
20	1·92	16·73	$\frac{1+19{\cdot}8\,\alpha}{1+16{\cdot}5\,\alpha}\cdot\frac{757{\cdot}7}{749{\cdot}2}$	1·964	0·2348	— 0·0015
20	1·95	16·88	„	1·995	0·2363	± 0·0000
					Mittel **0·2363**	

Weiterhin bestimmte ich das Gleichgewicht für die

Temperatur des siedenden Retens.

Dieselbe ist von R. Schweitzer[1]) im hiesigen Laboratorium zu 394° bestimmt worden. Sie steigt bei längerem Kochen infolge Verharzung etwas, doch lässt sich dieser Übelstand in einer für den vorliegenden Zweck vollkommen ausreichenden Weise durch häufiges Nachschütten neuer nicht zu geringer Substanzmengen vermeiden. Sechs Versuche lieferten nun die nachstehenden Zahlen:

Zeit der Erhitzung	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jod-wasserstoff	Abweichung vom Mittel
Stunden						
24	1·89	18·64	$\frac{1+22{\cdot}0\,\alpha}{1+17{\cdot}5\,\alpha}\cdot\frac{731}{757}$	1·849	0·1989	+ 0·0032
24	2·02	20·32	„	1·981	0·1950	— 0·0007
24	1·98	20·02	„	1·942	0·1940	— 0·0017
30	1·73	18·07	$\frac{1+22{\cdot}0\,\alpha}{1+17{\cdot}0\,\alpha}\cdot\frac{752}{757}$	1·748	0·1935	— 0·0022
30	1·77	18·15	„	1·789	0·1971	+ 0·0014
30	1·74	18·27	„	1·758	0·1958	+ 0·0001
					Mittel **0·1957**	

Ich beschloss nun auch für die

Temperatur des siedenden Diphenylamins (310°)

ähnliche Ermittlungen anzustellen. In Verfolgung der bisher erhaltenen Gleichgewichtszahlen vermutete ich für Diphenylamin etwa 0·155 zu finden. Nun hatten aber einige inzwischen angestellte Versuche im

[1]) Ann. d. Chem. **264**, 193.

Diphenylamindampf ein so langsames Fortschreiten der Zersetzung erkennen lassen, dass ich zum Zustandekommen des Gleichgewichts etwa 2000 Stunden lang hätte erhitzen müssen. So lange kann man zwar Diphenylamin nötigenfalls im Sieden erhalten, indes die angewandten Glaskugeln würden bei so langer Dauer des Versuchs unbedingt gesprungen sein. Schon bei einer Erhitzung von 400 Stunden wird das Glas so spröde und zerbrechlich, dass es nur noch bei der allersubtilsten Behandlung zur Wägung gebracht werden kann. Ich benutzte daher zur Erreichung des genannten Zieles einen Kunstgriff, der sowohl prinzipiell einwurfsfrei ist, wie durch den Erfolg sich als höchst zweckmässig erwiesen hat. Ich hatte nämlich gefunden, — weiter unten wird bei den Versuchen über die Reaktionsgeschwindigkeit ausführlicher davon die Rede sein — dass eine Erhitzung der unter gewöhnlichem Druck gefüllten Kugeln im Schwefeldampf während 30 Minuten etwa 0·13, während 40 Minuten etwa 0·157 des vorhandenen Jodwasserstoffs zersetzt. Dazwischen vermutete ich das Gleichgewicht für Diphenylamindampf. Da nun dasselbe von den freien Elementen sowohl wie vom fertigen Jodwasserstoff aus erreichbar ist, so muss man es auch herstellen können, wenn man von einem Gase ausgeht, das zu 0·87 oder 0·843 aus Jodwasserstoff, im übrigen aus Jod und Wasserstoff in äquivalenten Mengen besteht. Demgemäss erhitzte ich für meinen Zweck einige Kugeln 30 oder 40 Minuten lang im Schwefeldampfe und darauf längere Zeit im Dampfe von Diphenylamin; die so erhaltenen übereinstimmenden Zahlen bei verschieden langer Dauer der Erhitzung beweisen, dass das Gleichgewicht durch die Versuche wirklich erreicht wurde. Die letzteren giebt folgende Tabelle wieder:

Zeit der Erhitzung		Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jod-wasserstoff	Abweichung vom Mittel
Minuten	Stunden						
30	300	1·45	17.00	$\frac{735}{765}$	1·39	0.1632	— 0·0037
30	300	1·52	17·50	„	1·46	0·1668	— 0·0001
40	300	1·48	16·98	„	1·42	0·1671	+ 0·0002
40	300	1·46	16·73	„	1·40	0·1674	+ 0·0005
30	400	1·50	18·08	nicht	1·50	0·1661	— 0·0008
30	400	1·52	18·07	beobachtet	1·52	0·1681	+ 0·0012
30	400	1·54	18·17	„	1·54	0·1695	+ 0·0026
						Mittel **0·1669**	

So gut nun diese Resultate unter sich übereinstimmen, so wenig entsprechen sie der Zahl, die ich, wie oben angedeutet, erwartet hatte; sie sind viel grösser, als vorauszusehen war, und weichen von dem für Quecksilberdampf, also 40° höher, erhaltenen nur sehr wenig ab. Die

höchst interessanten Erwägungen thermochemischer Natur, welche diese Erscheinung zu erklären vermögen, will ich erst weiter unten erörtern. Hier nur so viel von ihnen, dass sie mich veranlassten, für zwei Temperaturen zwischen 310° und 350°, sowie für eine unterhalb der beiden gelegene die Bestimmung der Gleichgewichte in Angriff zu nehmen. Als Siedemittel für diese Wärmegrade hat sich nur Phenanthren (340°) als verwendbar erwiesen. Dasselbe verharzt wenigstens in einer Leuchtgasatmosphäre auch bei längerem Kochen nur unbedeutend; es besass noch nach 300 Stunden langer Benutzung, während der allerdings oft frische Substanz zugegeben wurde, den richtigen Siedepunkt. Der einzige Übelstand, den es zeigt, seine grosse Neigung zum Sublimieren, wurde durch Anbringung eines Rührers im Siederohr unschädlich gemacht, mit welchem von Zeit zu Zeit das sublimierende hinuntergestossen wurde. Anders verhielten sich die von mir ferner als Siedemittel benutzten Substanzen, *β*-Naphthylamin für 294° und *p*-Tolylphenylketon für 326°. Beide verharzten bald so stark, dass ich von ihrer Verwendung absehen und zur Erreichung der gewünschten Temperaturen das oben beschriebene Metallbad anwenden musste. Im

Phenanthrendampf

bei 340° erhielt ich nun aus 12 Versuchen, bei denen ebenso wie beim Diphenylamin vorherige Erhitzung im Schwefeldampf angewendet wurde, die folgenden Zahlen:

Zeit der Erhitzung		Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Vol. Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
Schwefel Minuten	Phenanthren Stunden						
35	150	1·43	17·73	$\frac{1+18{\cdot}5\,\alpha}{1+8{\cdot}2\,\alpha}\cdot\frac{761{\cdot}1}{754{\cdot}3}$	1·496	0·1687	— 0·0019
35	150	1·43	17·38	„	1·496	0·1721	+ 0·0015
35	150	1·45	18·05	„	1·517	0·1680	— 0·0026
35	150	1·38	17·03	„	1·443	0·1695	— 0·0011
35	200	1·48	17·43	$\frac{1+18{\cdot}5\,\alpha}{1+12{\cdot}5\,\alpha}\cdot\frac{756{\cdot}0}{754{\cdot}3}$	1·515	0·1738	+ 0·0032
35	200	1·45	17·30	„	1·484	0·1715	+ 0·0009
35	200	1·40	16·92	„	1·432	0·1693	— 0·0013
35	200	1·43	17·02	„	1·463	0·1720	+ 0·0014
40	200	1·47	17·53	$\frac{1+18{\cdot}5\,\alpha}{1+15{\cdot}0\,\alpha}\cdot\frac{758{\cdot}4}{754{\cdot}3}$	1·496	0·1707	+ 0·0001
40	200	1·40	17·15	„	1·425	0·1662	— 0·0044
40	200	1·52	18·06	$\frac{1+18{\cdot}5\,\alpha}{1+16{\cdot}0\,\alpha}\cdot\frac{758{\cdot}4}{754{\cdot}3}$	1·542	0·1707	+ 0·0001
	200	1·42	16·69	$\frac{1+22{\cdot}0\,\alpha}{1+16{\cdot}0\,\alpha}\cdot\frac{758{\cdot}4}{756{\cdot}0}$	1·454	0·1742	+ 0·0036
					Mittel	0·1706	

Im Metallbad bei 320°

führte ich 9 Bestimmungen aus, die ich in nachstehender Tabelle zusammenfasse:

Zeit der Erhitzung Schwefel Minuten	320° Stunden	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Vol. Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
45	264	1·26	15·96	$\frac{1+19{\cdot}8\,\alpha}{1+20{\cdot}0\,\alpha}\cdot\frac{750{\cdot}2}{749{\cdot}2}$	1·261	0·1580	— 0·0021
45	264	1·20	15·38	„	1·201	0·1562	— 0·0039
45	264	1·28	15·14	„	1·281	0·1692	+ 0·0091
45	264	1·21	15·26	„	1·211	0·1587	— 0·0014
45	264	1·24	15·27	„	1·241	0·1627	+ 0·0026
45	336	1·36	17·78	$\frac{1+19{\cdot}8\,\alpha}{1+20{\cdot}7\,\alpha}\cdot\frac{748{\cdot}3}{749{\cdot}2}$	1·354	0·1525	— 0·0076
60	336	1·41	17·91	„	1·403	0·1568	— 0·0033
60	336	1·37	17·20	„	1·364	0·1586	— 0·0015
60	336	1·43	16·93	„	1·424	0·1682	+ 0·0081
					Mittel	0·1601	

Im Metallbad bei 290°

endlich lieferten 6 Versuche die folgenden Ergebnisse:

Zeit der Erhitzung Schwefel Minuten	290° Stunden	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Vol. Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
45	500	1·38	17·23	$\frac{1+15{\cdot}5\,\alpha}{1+18{\cdot}5\,\alpha}\cdot\frac{751{\cdot}9}{751{\cdot}9}$	1·363	0·1619	— 0·0018
45	500	1·42	17·23	„	1·403	0·1628	— 0·0009
45	500	1·39	16·88	„	1·373	0·1627	— 0·0010
45	500	1·50	17·33	„	1·482	0·1710	+ 0·0073
45	700	1·37	16·73	$\frac{1+15{\cdot}5\,\alpha}{1+17{\cdot}3\,\alpha}\cdot\frac{751{\cdot}9}{751{\cdot}9}$	1·362	0·1628	— 0·0009
45	700	1·35	16·69	„	1·341	0·1608	— 0·0029
					Mittel	0·1637	

Ich habe also im ganzen für acht Temperaturen Gleichgewichtsbestimmungen ausgeführt. Eine Zusammenstellung der so erhaltenen Mittelwerte liefert die nachstehende kleine Tabelle:

Siedemittel	Temperatur	Zersetzter *HJ*
Schwefelphosphor	518°	0·2363
Schwefel	448	0·2143
Reten	394	0·1957
Quecksilber	350	0·1763
Phenanthren	340	0·1706
Metallbad	320	0·1601
Diphenylamin	310	0·1669
Metallbad	290	0·1637

Auf die aus diesen Zahlen hervorgehenden, in das Gebiet der Thermochemie gehörigen Thatsachen kann ich erst weiter unten eingehen. —

Zeitliche Verfolgung des Reaktionsverlaufs der Zersetzung des Jodwasserstoffs.

Bei einigen Versuchen, die nicht bis zum vollständigen Zustandekommen des Gleichgewichts durchgeführt worden waren, hatte sich gezeigt, dass der Verlauf der Reaktion ein anscheinend ganz regelmässiger war: zwei Kugeln, die in gleicher Weise gleich lange erhitzt worden waren, lieferten das gleiche Resultat; bei verschiedener Dauer der Erhitzung stand die Menge zersetzten Gases zur verwendeten Zeit in einer anscheinend einfachen Beziehung. Seit Bunsens und Roscoes klassischer Untersuchung über die allmähliche Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Licht lag also hier — ausser einer Arbeit von van't Hoff über den Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff —, wohl das einzige Beispiel einer zeitlich gesetzmässig verlaufenden Gasreaktion vor. Grund genug, die bei der vorliegenden Umsetzung auftretenden Verhältnisse einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Bei derselben verfuhr ich natürlich ebenso wie bei den Bestimmungen der Gleichgewichtszustände. Als Siedeflüssigkeiten benutzte ich jedoch für diese Versuche nur drei, Schwefel, Quecksilber und Diphenylamin. Reten, welches ich anfangs zu verwenden gedachte, — weil die Geschwindigkeit der Reaktion bei 394° eine für Messungen sehr bequeme Grösse besitzt, — musste ich bald aufgeben, weil die bei ihm eintretende Verharzung keinen für diese Untersuchungen genügend konstanten Siedepunkt zu stande kommen liess. So beschränkten sich also meine Zeitversuche auf die erwähnten 3 Temperaturen, bei denen ich dann allerdings eine ziemlich grosse Zahl von Bestimmungen ausgeführt habe. Bevor ich jedoch deren einzelne Resultate mitteile, will ich das gewonnene Gesamtergebnis in grossen Zügen charakterisieren, um dann die Wiedergabe der einzelnen Versuchsergebnisse dieser Darstellung als Belege folgen zu lassen.

Die Zersetzung des Jodwasserstoffs gehört zu den sogenannten umkehrbaren Reaktionen: die Zersetzung des Gases und seine Bildung aus den Elementen erfolgt unter ungeänderten Versuchsbedingungen. Die Gesamtreaktion setzt sich also in jedem Augenblick aus den zwei Einzelreaktionen zusammen, die Gesamtgeschwindigkeit ist in jedem Augenblick die Summe der Teilgeschwindigkeiten.

Nun kann die Gesamtreaktion verlaufen nach dem Schema

1) $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$, oder nach
2) $HJ \rightleftarrows H + J$.

Ersteres ist nach der gewöhnlichen Auffassung die wahrscheinlichere Formel, und unzweifelhaft auch die einzige, welche den gesamten Verlauf der Zersetzung oder Bildung des Gases wiedergiebt, d. h., welche die Anfangs- und Endprodukte der Reaktion, die aus Molekeln, nicht aus Atomen bestehen, zum Ausdruck bringt. Die letztere würde die Annahme nötig machen, dass der Zusammentritt der in Freiheit gesetzten Atome zu Molekülen H_2 und J_2 sekundär vor sich geht, ohne den Verlauf des Zersetzungs- oder Bildungsvorgangs selbst zu beeinflussen. Indessen wäre ein derartiger Gang der Reaktion durchaus nichts unerhörtes: van't Hoff[1]) hat bei seinen Arbeiten über Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff ebenfalls gefunden, dass deren Zerfall nach einer einfachen Gleichung $PH_3 = P + 3H$ vor sich geht, nicht nach der molekular geschriebenen

$$4PH_3 = P_4 + 6H_2.$$

Ich habe nun nach beiden Formeln meine Versuche über den zeitlichen Verlauf der Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff berechnet. Nach der einen wie nach der anderen habe ich eine ziemlich befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch gefunden. Freilich ist dieselbe nicht bei beiden gleich gut, doch sind in beiden Fällen die Abweichungen derart, dass sie in die Grenzen der Versuchsfehler fallen. Ich will daher für alle zwei die zur Berechnung verwendeten Gleichungen ableiten.

Es mag das zuerst geschehen für den Fall, dass die Reaktion nach dem Schema

$$2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

verläuft.

Dieser Gesamtvorgang zerfällt in zwei einzelne; der eine

$$2HJ = H_2 + J_2$$

ist nach den von van't Hoff eingeführten Definitionen ein bimolekularer Vorgang. Seine Geschwindigkeit ist also gegeben durch das Produkt einer Konstanten (C) und des Quadrats der Konzentration, d. i. der jeweils vorhandenen Menge unzersetzten Jodwasserstoffs.

Ist die anfangs vorhanden gewesene Menge gleich p, die zersetzte gleich x, so ist die Geschwindigkeit des Vorgangs

$$C(p - x)^2.$$

---

[1]) Études de dynamique chimique Seite 84 ff. vgl. Kooij Diese Zeitschrift 12, 155. 1893.

Der Vorgang

$$H_2 + J_2 = 2HJ$$

ist ebenfalls bimolekular; es reagieren aber zwei Körper aufeinander, also die Geschwindigkeit ist das Produkt einer Konstanten (C') und der relativen Mengen der beiden reagierenden Körper. Nun sind diese letzteren aber einander gleich, — wenigstens wenn wir sie in Grössen messen, die ihren Äquivalentgewichten proportional sind, eine Bedingung, welche ja durch die volumetrische Bestimmung erfüllt ist, — sonach erhalten wir auch hier für die Geschwindigkeit das Produkt einer Konstanten und des Quadrats der Konzentration eines der beiden reagierenden Körper, also, analog dem obigen

$$C'.(p'-y)^2.$$

Die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs also, als Summe der Teilgeschwindigkeiten, ist — für die Versuche, die vom fertigen Jodwasserstoff ausgehen —

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C.(p-x)^2 - C'.(p'-y)^2,$$

wo dx die im Zeitelement $d\vartheta$ zersetzte Menge Jodwasserstoff bedeutet.

Es ist in dieser Gleichung:

$p = 1$, wenn, wie das schon bei den Gleichgewichtsversuchen geschehen ist, x in den entsprechenden Grössen ausgedrückt wird.

$p' = 0$: es ist anfangs kein freies Jod oder freier Wasserstoff vorhanden.

y steht zu x in folgender Beziehung: y verschwindet, wenn x auftritt: also beide haben entgegengesetzte Vorzeichen; und y ist halb so gross als x — in den Äquivalentgewichten proportionalen Grössen gemessen — denn aus 1 Teil HJ wird $\frac{1}{2}$ Teil J und $\frac{1}{2}$ Teil H. Also: $y = -\frac{1}{2}x$.

Demgemäss geht die Gleichung über in:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C.(1-x)^2 - C'\left(\frac{x}{2}\right)^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (Z.\ 1)$$

Für die Bildung des Jodwasserstoffs aus seinen Elementen erhalten wir dagegen als Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C'.(p'+y)^2 - C.(p+x)^2.$$

(Die $+$-Zeichen in den Klammern entsprechen dem Umstande, dass die Gesamtreaktion im entgegengesetzten Sinne fortschreitet, wie vordem.) Hier ist dx die im Zeitelement $d\vartheta$ gebildete Menge Jodwasserstoff.

$p = 0$: es ist anfangs kein fertiger Jodwasserstoff vorhanden;

$p = \frac{1}{2}$, die anfangs vorhandene Menge jedes der freien Elemente,

$y = -\frac{1}{2}x$ aus denselben Gründen wie vorher.

Werden die Substitutionen ausgeführt, so resultiert:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C'.\left(\frac{1-x}{2}\right)^2 - Cx^2. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (B.\ 1)$$

Verläuft dagegen die Gesamtreaktion nach dem Schema

$$HJ \rightleftarrows H + J,$$

so sind die beiden Teilvorgänge

$$HJ = H + J$$

und

$$H + J = HJ;$$

für den letzteren gilt unverändert das eben ausgeführte: er ist bimolekular, seine Geschwindigkeit also dem Quadrate der Konzentration proportional. Anders hingegen steht es mit dem ersteren: ein Molekül Jodwasserstoff zerfällt, also der Vorgang ist unimolekular, seine Geschwindigkeit also der ersten Potenz der Konzentration proportional; sie ist also

$$C.(p - x).$$

Für den Gesamtvorgang ergiebt sich dann, wie oben: für die Zersetzungsversuche (vom fertigen Jodwasserstoff ausgehend)

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C.(1-x) - C'\left(\frac{x}{2}\right)^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (Z.\ 2)$$

für die Bildungsversuche (von den freien Elementen ausgehend)

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C'\left(\frac{1-x}{2}\right)^2 - Cx \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (B.\ 2)$$

Um nun diese vier Gleichungen (Z. 1 und 2, B. 1 und 2) zur Berechnung der Versuchsergebnisse verwenden zu können, ist es nötig dieselben zu integrieren.

Die oben als (Z. 1) verzeichnete Gleichung liefert nach Ausführung der Integrierung:

$$\vartheta = \frac{\log \text{nat} \left(\dfrac{x - \dfrac{1}{1-\sqrt{v/4}}}{x - \dfrac{1}{1+\sqrt{v/4}}} \cdot \text{Konst.} \right)}{C.\sqrt{v}}.$$

Das in der Gleichung vorkommende v ist für $\frac{C'}{C}$ eingesetzt worden. Es ist dies eine Grösse, die aus der Bestimmung des Gleichgewichtszustandes leicht ableitbar ist. Nachdem derselbe eingetreten, ist die Gesamtgeschwindigkeit gleich null geworden; es findet durch fortgesetztes Erhitzen keine Veränderung des Gasgemisches mehr statt. Also:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C.(1-x)^2 - C'\left(\frac{x}{2}\right)^2 = 0,$$

x hat hier seinen grösstmöglichen Wert erreicht, über den es bei noch so langer Dauer des Versuchs nicht hinausgehen kann; bezeichnen wir denselben mit ξ, so haben wir

$$C.(1-\xi)^2 = C'\left(\frac{\xi}{2}\right)^2$$

oder

$$\frac{C'}{C} = \frac{4.(1-\xi)^2}{\xi^2} = v,$$

$$\frac{2.(1-\xi)}{\xi} = \sqrt{v} \text{ und } \frac{1-\xi}{\xi} = \sqrt{v/4}.$$

Zur Bestimmung der Konstante lässt sich dagegen der Anfangszustand benutzen, wo x und ϑ gleichzeitig $= 0$ sind. Es ist sonach der log nat $= 0$, sein numerus also $= 1$, also

$$\text{Konst.} = \frac{\dfrac{1}{1+\sqrt{v/4}}}{\dfrac{1}{1-\sqrt{v/4}}} = \frac{1-\sqrt{v/4}}{1+\sqrt{v/4}}.$$

Wird dieser Wert für die Konstante eingesetzt, an Stelle der log nat die Briggischen log mit dem Faktor $\frac{1}{0{\cdot}4343}$ substituiert und die Gleichung nach C aufgelöst, so ergiebt sie

$$C = \frac{\log\left(\dfrac{x-\dfrac{1}{1-\sqrt{v/4}}}{x-\dfrac{1}{1+\sqrt{v/4}}}\cdot\dfrac{1-\sqrt{v/4}}{1+\sqrt{v/4}}\right)}{0{\cdot}4343\sqrt{v}\,.\,\vartheta}.$$

Die Gleichung (B. 1) liefert integriert:

$$\vartheta = \frac{\log\text{nat}\left(\dfrac{x-\dfrac{1}{1-\sqrt{4u}}}{x-\dfrac{1}{1+\sqrt{4u}}}\cdot\text{Konst.}\right)}{C'.\sqrt{u}}$$

u ist für $\frac{C}{C'}$ eingesetzt worden, mithin ist es $= \frac{1}{v}$ oder

$$u = \frac{\xi^2}{4.(1-\xi)^2}, \qquad \sqrt{u} = \frac{\xi}{2.(1-\xi)}$$

und
$$\sqrt{4u} = \frac{\xi}{1-\xi}.$$

Die Bestimmung der Konstante, in derselben Weise wie oben ausgeführt, ergiebt:

$$\text{Konst.} = \frac{1+\sqrt{4u}}{1-\sqrt{4u}}.$$

Demgemäss giebt die Gleichung, nach denselben Operationen wie oben:

$$C' = \frac{\log\left(\frac{x - \frac{1}{1-\sqrt{4u}}}{x - \frac{1}{1+\sqrt{4u}}} \cdot \frac{1-\sqrt{4u}}{1+\sqrt{4u}}\right)}{0{\cdot}4343 \, . \sqrt{u} \, . \vartheta}.$$

In ganz analoger Weise können die Gleichungen (Z. 2) und (B. 2) behandelt werden.

(Z. 2) liefert integriert:

$$\vartheta = \frac{\text{log nat.}\left(\frac{x + 2/v \, . (1 + \sqrt{1+v})}{x + 2/v \, . (1 - \sqrt{1+v})} \cdot \text{Konst.}\right)}{C \, . \sqrt{1+v}},$$

$$\text{Konst.} = \frac{1-\sqrt{1+v}}{1+\sqrt{1+v}},$$

$$C = \frac{\log\left(\frac{x + 2/v \, . (1 + \sqrt{1+v}}{x + 2/v \, . (1 - \sqrt{1+v}} \cdot \frac{1-\sqrt{1+v}}{1+\sqrt{1+v}}\right)}{0{\cdot}4343 \sqrt{v} \, . \vartheta},$$

(B. 2) giebt:

$$\vartheta = \frac{\text{log nat}\left(\frac{x - (2u + 1 + \sqrt{(2u+1)^2 - 1})}{x - (2u + 1 - \sqrt{(2u+1)^2 - 1})} \cdot \text{Konst.}\right)}{{}^1/_2 \, C' . \sqrt{(2u+1)^2 - 1}},$$

$$\text{Konst.} = \frac{2u + 1 - \sqrt{(2u+1)^2 - 1}}{2u + 1 + \sqrt{(2u+1)^2 - 1}},$$

$$C' = \frac{\log\left(\frac{x - (2u + 1 + \sqrt{(2u+1)^2 - 1})}{x - (2u + 1 - \sqrt{(2u+1)^2 - 1})} \cdot \frac{2u + 1 - \sqrt{(2u+1)^2 - 1}}{2u + 1 + \sqrt{(2u+1)^2 - 1}}\right)}{{}^1/_2 \, . \, 0{\cdot}4343 \, . \sqrt{(2u+1)^2 - 1} \, . \vartheta}.$$

Es ist wesentlich zu bemerken, dass die Werte von v und u in den beiden letzten Gleichungen denen in den beiden ersten nicht gleich sind. Denn es ist hier, nach Eintritt des Gleichgewichts

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C.(1-\xi) - C'\left(\frac{\xi}{2}\right)^2 = 0;$$

also

$$v = \left(\frac{C'}{C}\right) = \frac{4\cdot(1-\xi)}{\xi^2},$$

und andrerseits:

$$u = \frac{1}{v} = \frac{\xi^2}{4\cdot(1-\xi)}.$$

Alle 4 Gleichungen genügen nun zunächst den allgemeinen Bedingungen, dass

1) wenn $x = 0$ auch $\vartheta = 0$ ist,

2) wenn $x = \xi$, $\vartheta = \infty$ wird, d. h. der Gleichgewichtszustand erst — theoretisch — in unendlich langer Zeit erreicht wird.

3) wenn $x > \xi$ würde, ϑ irrational werden müsste, also dass x nicht $> \xi$ werden kann.

Es lässt sich das aus allen unschwer ableiten, doch mögen diese Deduktionen dem Leser überlassen bleiben.

Sollen nun die aufgestellten Gleichungen im einzelnen mit den Versuchsergebnissen übereinstimmen, so müssen einmal die C und C' aus den verschiedenen, unter gleichen Bedingungen angestellten Versuchen konstante Werte darstellen, andererseits zwischen den C der Zersetzungsversuche und den C' der Bildungsversuche die Beziehung bestehen, dass

$$C' = vC \text{ oder } C = uC' \text{ ist.}$$

Diese Anforderungen werden nun von den beiden Paaren von Gleichungen in ziemlich befriedigender Weise erfüllt. Bei beiden ist die Übereinstimmung der sogenannten Konstanten allerdings bei weitem nicht so exakt, wie bei den meisten der bisher in diesem Sinne untersuchten Reaktionen, die sich in verdünnten Lösungen abspielen: die Untersuchungsmethoden besitzen im vorliegenden Falle eben längst nicht die Schärfe, wie bei jenen Arbeiten, so dass die als Versuchsfehler anzusehenden Differenzen oft recht erhebliche Beträge erreichen. Innerhalb dieser Grenzen stehen aber die Versuche, nach beiden Formelpaaren berechnet, mit der Theorie sehr wohl im Einklang. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend bei der Berechnung nach den Formeln 2, weniger gut nach 1; aber auch hier noch liegen die Abweichungen vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen.

Diese Verhältnisse mag eine Reihe der Versuche im Schwefeldampf illustrieren:

Zeit der Erhitzung ϑ Min.	Zersetzter Jodwasserstoff $= x$	C berechnet nach 1	C berechnet nach 2
10	0·0484	0·00515	0·00503
20	0·0917	530	509
30	0·1315	568	538
40	0·1571	568	533
50	0·1771	580	540
60	0·1578	563	523
70	0·1963	558	518
80	0·2043	586	544

Die Differenzen sind unregelmässig über die Tabelle verteilt, bei 1 sowohl wie bei 2: sie lassen sich daher bei beiden vollkommen auf Versuchsfehler zurückführen.

Ähnlich ist der Grad der Übereinstimmung zwischen dem aus dem Mittel aller Zersetzungsversuche im Schwefeldampf berechneten und dem aus den Bildungsversuchen gefundenen vC resp. C'.

	1	2
vC berechnet:	0·303	0·344
C' gefunden:	0·348	0·365

Es ist demnach auch bei diesen Versuchen die bei Anwendung der Gleichungen 2 erzielte Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch viel besser, als die mit den Gleichungen 1 gewonnene; immerhin liegen aber auch für diese letzteren die Abweichungen innerhalb der Versuchsfehler, so dass aus diesen Zersetzungsversuchen, selbst mit Zuhilfenahme der Bildungsversuche, eine Entscheidung zwischen beiden Formelpaaren nicht zu treffen war.

Ich hoffte nun die Frage zu lösen durch Anstellung von Versuchen mit abgeändertem Druck bei den Füllungen. Und zwar hätte sich das schon durch Gleichgewichtsbestimmungen erreichen lassen sollen. Denn in den Formeln 1 sind C und C' gleiche Funktionen der Konzentration: die Geschwindigkeit ist dem Quadrate der letzteren proportional. Die Konzentrationen wieder sind direkt bedingt vom Druck, also sind C und C' gleiche Funktionen des Druckes, und es müssten demnach beide vom Druck in gleicher Weise beeinflusst werden, ihr Verhältnis und damit das Gleichgewicht bliebe durch Druck ungeändert. Anders wäre es bei den Formeln 2: C' ist dem Quadrate, C der ersten Potenz der Konzentration und somit des Druckes proportional; sonach sollte durch stärkeren Druck C' mehr als C wachsen, also die Zersetzung zurückgehen. Die angestellten Versuche gaben nun aber weder das eine noch das andere erwartete Resultat; über ihr äusserst überraschendes Ergebnis weiter unten. Dahingegen hatte ich bei den mit wechselnden

Drucken angestellten Zeitversuchen den Erfolg, eine direkte Proportionalität zwischen C und Druck — mit innerhalb der Versuchsfehler liegenden Abweichungen — konstatieren zu können. Diese Thatsache spricht also ganz entschieden für die Formeln 2, und ich will daher die Resultate meiner Zeitversuche in der nach diesen ausgeführten Berechnung hier wiedergeben.

Die letzteren beschränkten sich, wie schon erwähnt, auf drei Versuchstemperaturen: die des siedenden Schwefels 448°, Quecksilbers 350° und Diphenylamins 310°, und zwar wurde die weitaus grösste Zahl dieser Messungen ausgeführt mit Kugeln, welche unter gewöhnlichem Druck gefüllt worden waren, weshalb ich zunächst eine Zusammenstellung dieser Versuche folgen lassen will. Für

Schwefeldampf

hatte ich gefunden, dass das Gleichgewicht erreicht ist, wenn 0·2143 des vorhandenen Jodwasserstoffs zersetzt sind. Diese Grösse dient, wie oben bemerkt, zur Berechnung der in den Formeln vorkommenden Grössen v und u. Die Gleichung für die Zersetzungsversuche erhält dabei durch Einsetzung der Zahlenwerte für v die Form:

$$C = \frac{\log \frac{0{\cdot}2728 + x}{0{\cdot}2143 - x} \cdot 0{\cdot}7857}{3{\cdot}6191\ \vartheta}.$$

Ich führte bei dieser Temperatur drei Reihen von Versuchen durch, deren Resultate die nachstehenden Tabellen darstellen:

Schwefeldampf. Reihe I. Barometer beim Kochen 751—753.

Zeit der Erhitzung ϑ Min.	Zersetzte Menge x		$\log \frac{0{\cdot}2728 + x}{0{\cdot}2143 - x} \cdot 0{\cdot}7857$	Berechnete C
	Einzelne Versuche	Mittel[1]		
10	0·0490 0·0410	0·0450	0·16876	0·00465
20	0·0916 0·0956 0·0847	0·0906	0·36328	502
30	0·1298 0·1309 0·1302	0·1303	0·57640	531
40	0·1618 0·1423 0·1654	0·1568	0·76866	531
50	0·1786 0·1633 0·1773	0·1730	0·92846	513

[1]) Die den Berechnungen zu Grunde gelegten Mittelwerte sind immer nur aus gleichzeitig angestellten Versuchen entnommen.

Schwefeldampf. Reihe II. Barometer beim Kochen 744—747.

Zeit der Erhitzung ϑ Minuten	Zersetzte Menge x		$\log \frac{0{\cdot}2728 + x}{0{\cdot}2143 - x} \cdot 0{\cdot}7857$	Berechnete C
	Einzelne Versuche	Mittel		
10	0·0442 0·0446 0·0404	0·0431	0·16132	0·00446
20	0·0840 0·0898 0·0874	0·0871	0·34696	479
30	0·1238	0·1238	0·53697	495
40	0·1501 0·1440 0·1431	0·1457	0·68065	470
50	0·1700 0·1656 0·1683	0·1680	0·87393	483
60	0·1844 0·1790 0·1766	0·1800	1·01589	468
70	0·1908 0·1904 0·1920	0·1910	1·19424	471
80	0·1972 0·1986 0·2000	0·1986	1·37276	474

Schwefeldampf. Reihe III. Barometer beim Kochen 753—754.

Zeit der Erhitzung ϑ Minuten	Einzelne Versuche	Mittel	$\log \frac{0{\cdot}2728 + x}{0{\cdot}2143 - x} \cdot 0{\cdot}7857$	Berechnete C
10	0·0489 0·0498 0·0464	0·0484	0·18220	0·00503
20	0·0936 0·0962 0·0854	0·0917	0·36848	509
30	0·1270 0·1336 0·1340	0·1315	0·58394	538
40	0·1576 0·1624 0·1513	0·1571	0·77124	533
50	0·1806 0·1768 0·1738	0·1771	0·97785	540
60	0·1856 0·1821 0·1958	0·1878	1·13629	523
70	0·1986 0·1962 0·1940	0·1963	1·31129	518
80	0·2030 0·2068 0·2030	0·2043	1·57388	544

Als Mittelwert für die Konstante C des Zersetzungsvorgangs im Schwefeldampf ergiebt sich aus allen einzelnen Werten derselben (unter Berücksichtigung der Anzahl von Messungen, aus denen jeder erhalten wurde) die Zahl 0·00503.

Die Werte der C aus Reihe II stehen, unter sich ganz wohl übereinstimmend, an Grösse merklich hinter denen von I und III zurück; es hat das seinen Grund wahrscheinlich in dem Umstand, dass bei dem am Tage der Versuchsreihe II herrschenden niederen Barometerstand der Siedepunkt des Schwefels niedriger war als an den beiden anderen; ein kleiner Unterschied der Temperatur bewirkt eine sehr merkliche Differenz in der Reaktionsgeschwindigkeit — bekanntlich eine ganz allgemeine Erscheinung —. Dieser unvermeidliche Versuchsfehler macht sich noch störender bemerkbar bei den Versuchen im

Quecksilberdampf,

wo ich der langen Dauer der einzelnen Versuche zufolge nicht eine ganze derartige Reihe an einem Tage anstellen konnte; die Differenzen zwischen den aus den einzelnen Bestimmungen berechneten Konstanten sind daher hier erheblich grösser als innerhalb der einzelnen Versuchsreihen im Schwefeldampf.

Die Formel zur Berechnung von C nimmt, unter Zugrundelegung der oben erhaltenen Zahl für die Grösse der Zersetzung nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes, (0·1763), folgende Form an:

$$C = \frac{\log \frac{0{\cdot}2140 + x}{0{\cdot}1763 - x} \cdot 0{\cdot}8237}{4{\cdot}4924 \cdot \vartheta}.$$

Ein Bild aller im Quecksilberdampf angestellten Zeitversuche liefert nachstehende Zusammenstellung:

Zeit der Erhitzung		Zersetzte Menge x		$\log \frac{0{\cdot}2140 + x}{0{\cdot}1763 - x} \cdot 0{\cdot}8237$	Berechnete C
Stunden =	ϑ Minuten	Einzelne Versuche	Mittel		
12	720	0·0536 0·0504 0·0527 0·0522	0·0522	0·24720	0·0000764
12	720	0·0516 0·0526	0·0521	0·24668	763
12	720	0·0493 0·0491	0·0492	0·23190	717
12	720	0·0429 0·0429 0·0443 0·0425	0·0432	0·20185	623

Zeit der Erhitzung		Zersetzte Menge x		$\log \frac{0{\cdot}2140 + x}{0{\cdot}1763 - x} \cdot 0{\cdot}8237$	Berechnete C
Stunden =	ϑ Minuten	Einzelne Versuche	Mittel		
24	1440	0·0888 0·0892	0·0890	0·45619	0·0000705
36	2160	0·1192 0·1188 0·1164	0·1181	0·67211	682
48	2880	0·1444 0·1370 0·1387	0·1400	0·90485	699
60	3600	0·1528 0·1571	0·1550	1·15441	714
60	3600	0·1614 0·1579 0·1580 0·1525	0·1562	1·18100	730
60	3600	0·1490 0·1526 0·1525 0·1522	0·1513	1·08047	668
72	4320	0·1571 0·1597	0·1584	1·23392	636

Als Mittel aller Werte ergiebt sich die Zahl 0·0000699.

Im

Diphenylamindampf

schreitet die Reaktion nur äusserst langsam vorwärts; in 600 Stunden, d. i. 25 Tagen, wurden noch nicht 0·1 des vorhandenen Jodwasserstoffs zersetzt; dennoch erwies sich auch hier die für höhere Temperaturen bestehende Gesetzmässigkeit gültig, und selbst bei der sehr lange ausgedehnten Erhitzung war ein beschleunigender Einfluss der Glaswände, wie er bei allen andern Umsetzungen erhitzter Gase beobachtet wurde, nicht zu bemerken — trotzdem die Glaswände auf der inneren Seite der Gefässe sehr merklich entglast und matt wurden.

Die Grenze der Zersetzung liegt für 310° bei 0·1669. Die Einsetzung dieses Wertes in die Gleichung für C liefert:

$$C = \frac{\log \frac{0{\cdot}2004 + x}{0{\cdot}1669 - x} \cdot 0{\cdot}8331}{4{\cdot}771 \cdot \vartheta}.$$

Vierzehn Messungen ergaben nun die folgenden Resultate:

Zeit der Erhitzung		Zersetzte Menge x		$\log\frac{0.2004+x}{0.1669-x}\cdot 0.8331$	Berechnete C
Stunden =	ϑ Minuten	Einzelne Versuche	Mittel		
57·17	3430	0·0094 0·0100 0·0123 0·0094	0·0103	0·0495	0·00000303
212	12720	0·0372 0·0362 0·0342	0·0359	0·1769	292
400	24000	0·0733 0·0720 0·0736	0·0730	0·3848	336
600	36000	0·0978 0·0965 0·0965 0·0950	0·0965	0·5022	318

Die Konstante C ist demnach im Mittel = 0·00000312.[1]) Die aus den einzelnen Versuchen für C berechneten Werte stellen, wie aus diesen Tabellen ersichtlich, in der That annähernd konstante Grössen dar. Freilich sind die vorhandenen Abweichungen oft recht erheblich; aber sie sind ganz unregelmässig über die Tabellen verteilt und daher unzweifelhaft auf Versuchsfehler zurückzuführen, deren die verwendeten Untersuchungsmethoden trotz aller Sorgfalt immer noch recht bedeutende einschliessen.

---

[1]) Ich habe es unterlassen, die Grösse der für die verschiedenen Temperaturen gefundenen C einer vergleichenden Rechnung zu unterziehen, und zwar einmal wegen der grossen Schwierigkeiten, welche die letztere bieten würde, und andrerseits weil das vorhandene Zahlenmaterial nicht eben reichhaltig zu nennen ist. Einer eventuellen Ausführung einer solchen Vergleichung könnten vielleicht noch einige Zahlen dienlich sein, welche ich im Schwefelphosphordampf, Retendampf und Anthrachinondampf erhielt, welchen indes nur eine sehr untergeordnete Bedeutung zuzuschreiben ist.

Bei 518° erhielt ich in 2 — in demselben Siederohr gleichzeitig erhitzten — Kugeln:

Erhitzung 10 Minuten: $x = 0{\cdot}1844$, $x = 0{\cdot}1702$.

Die Zeit der Erhitzung wurde nicht scharf beobachtet, — weil ich Gleichgewichtszahlen zu erhalten erwartete; auch kann möglicherweise der Schwefelphosphor nicht immer stark genug gekocht haben.

Im Retendampf habe ich zahlreiche Versuche angestellt, deren wesentliches Ergebnis indes nur war, dass ohne ganz besondere Vorsichtsmassregeln — und solche wurden erst bei den später vorgenommenen Gleichgewichtsbestimmungen bei 394° getroffen — der Siedepunkt des Retens für solche Versuche nicht hinreichend konstant ist. Die Zahlen sind die folgenden:

Zeitlicher Verlauf der Bildung von Jodwasserstoff aus seinen Elementen.

Der einen Bedingung also, dass die berechneten Werte für C konstant sein sollen, genügt — innerhalb dieser Grenzen — die zur Berechnung verwendete Formel. Ich ging nun dazu über zu prüfen, inwieweit sie der geforderten Beziehung zwischen Zersetzungs- und Bildungsversuchen entspricht, dass nämlich das aus dem Gleichgewichtszustand durch Rechnung abgeleitete Verhältnis der Konstanten der beiden Vorgänge das gleiche sein muss wie das aus der Messung der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten sich ergebende.

Ich unternahm daher, vom freien Jod und freien Wasserstoff ausgehend, Versuche über die Geschwindigkeit, mit der sich die beiden Elemente zu Jodwasserstoffgas vereinigten. Dieselben beanspruchten — im Verhältnis zum Wert ihrer Ergebnisse — einen sehr grossen Aufwand von Arbeit, ich beschränkte mich daher auf zwei Versuchsreihen, die ich im Schwefeldampf ausführte. Die betreffende Formel für die Bildung von Jodwasserstoff nimmt nach Einsetzung der aus dem Gleichgewichtszustand abgeleiteten Zahlenwerte die Form an:

Erhitzung		Erhitzung	
1 Stunde	0·0174	7 St. 22 Min.	0·1362
	0·0146	7 „ 39 „	0·1146
	0·0171	7 „ 52 „	0·1166
	0·0186	7 „ 52 „	0·1520
	0·0190	7 „ 52 „	0·1750
	0·0198	8 „ 14 „	0·1404
2 Stunden	0·0370	13 „ 42 „	0·1898
	0·0414	14 „ 53 „	0·1794
	0·0382	17 „ 19 „	0·1754
4 Stunden	0·0798	17 „ 17 „	0·1730
	0·0784	22 „ 09 „	0·1928
	0·0768		
	0·0806		
	0·0606		

Endlich sind noch zwei Versuche im Anthrachinondampf vorhanden, bei denen Wasser als Absorptionsmittel verwendet wurde, die aber sonst meines Wissens keinen Fehler enthalten. Für diese Ungenauigkeit lässt sich aus der Menge des eingedrungenen Wassers und dem Absorptionskoëffizienten desselben für Wasserstoff eine Korrektur leicht berechnen; dieselbe beträgt 0·018 etwa.

Die Versuche sind dann:

397 Min.	0·0460 + korr. = 0·0640
569 „	0·0600 + korr. = 0·0780.

Das zugehörige Gleichgewicht würde sich durch Interpolation aus den benachbarten reichlich genau bestimmen lassen.

$$C' = \frac{\log \frac{1 \cdot 2728 - x}{0 \cdot 7857 - x} \cdot 0 \cdot 6173}{0 \cdot 0529 \cdot \vartheta} \cdot {}^{1)}$$

Die Resultate der zwei Versuchsreihen geben die nachstehenden Tabellen [2]) wieder:

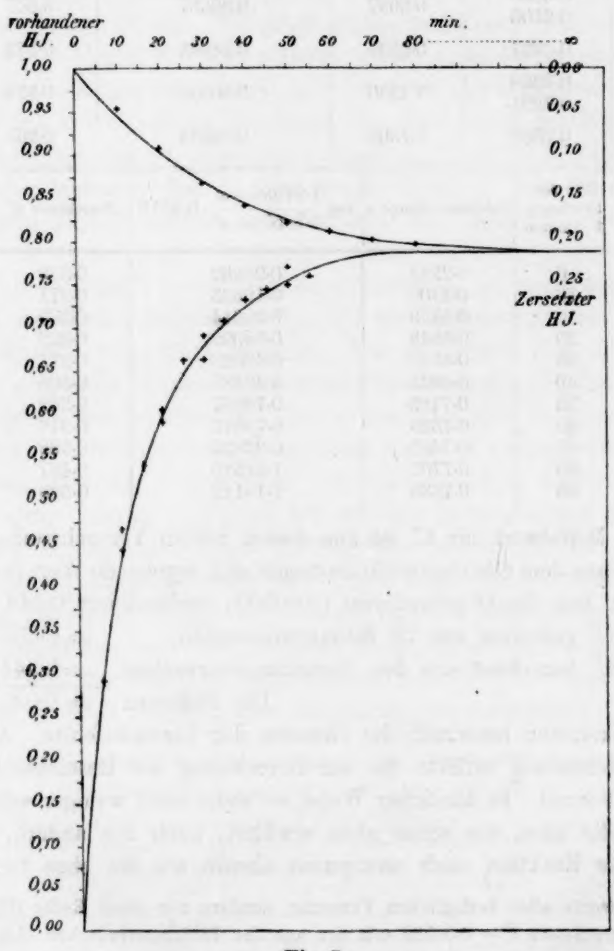


Fig. 7.

[1]) x ist die gebildete Menge Jodwasserstoff, die mögliche Menge = 1 gesetzt.

[2]) Die beigegebene Kurvenzeichnung giebt das Resultat dieser zwei Versuchsreihen (Figur 7) in Verbindung mit der Reihe III der Zersetzungsversuche im Schwefeldampf wieder. Ich wählte zur Darstellung des Zersetzungsvorgangs nicht

Reihe I.

Zeit der Erhitzung ϑ Min.	Gebildete Menge x		$\log \frac{1{\cdot}2728 - x}{0{\cdot}7857 - x} \cdot 0{\cdot}6173$	Berechnete C'
	Einzelne Versuche	Mittel		
10	0·4482 0·4461	0·4472	0·17771	0·336
20	0·6088 0·6105	0·6097	0·36657	0·347
30	0·6937	0·6937	0·58946	0·372
40	0·7368 0·7291	0·7330	0·80092	0·378
50	0·7508	0·7508	0·96534	0·365

Zeit der Erhitzung ϑ Minuten	Gebildete Menge x	$\log \frac{1{\cdot}2728 - x}{0{\cdot}7857 - x} \cdot 0{\cdot}6173$	Berechnete C'
5	0·2943	0·08962	0·339
10	0·4706	0·19633	0·371
15	0·5409	0·26614	0·335
20	0·5948	0·34092	0·322
25	0·6642	0·49025	0·371
30	0·6623	0·48487	0·306
35	0·7185	0·70687	0·382
40	0·7323	0·79576	0·376
45	0·7455	0·90833	0·382
50	0·7707	1·31520	0·497
55	0·7635	1·15112	0·396

Der Mittelwert für C' ist aus diesen beiden Versuchsreihen 0·365; der für v aus dem Gleichgewichtszustande sich ergebende Wert ($v = 68{\cdot}44$) giebt mit dem für O gefundenen (0·00503) multipliziert 0·344. Sonach wäre

C' gefunden aus 19 Bildungsversuchen $= 0{\cdot}365$
C' berechnet aus den Zersetzungsversuchen $= 0{\cdot}344$
Die Differenz $= 0{\cdot}021$

liegt vollkommen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Also auch diese Anforderung erfüllte die zur Berechnung der Resultate hier verwendete Formel. In ähnlicher Weise — wenn auch weniger vollkommen — that das aber, wie schon oben erwähnt, auch die andere, die dem Wesen der Reaktion nach wenigstens ebenso wie die eben benutzte in

die Mittelwerte aller bezüglichen Versuche, sondern nur diese Reihe III, weil die aus ihr berechnete $C = 0{\cdot}00526$ mit der aus den Bildungsversuchen sich ergebenden C' in noch besserem Einklang steht, als die aus allen Zersetzungsversuchen abgeleitete C.

Analoge Zersetzungskurven liefern auch die Quecksilber- und Diphenylaminversuche, doch sind dieselben weniger anschaulich, weil die zugehörigen Bildungsversuche nicht angestellt worden sind. Ich habe daher unterlassen, dieselben beizufügen.

Betracht zu ziehen war; also auch der Vergleich von Zersetzungs- und Bildungsversuchen konnte eine Entscheidung zwischen den zwei möglichen Formeln nicht herbeiführen.

Einwirkung wechselnder Drucke auf Geschwindigkeit und Gleichgewicht.

Klarheit in dieser Frage hoffte ich zu gewinnen durch Versuche mit abgeändertem Druck. Wie schon früher angedeutet, hätten nach den oben unter (Z. 1) und (B. 1) aufgeführten Gleichungen die Konstanten C und C' beide mit steigendem Druck im Verhältnis der Quadrate des letzteren wachsen sollen, mithin der Grad der Zersetzung durch Druck ungeändert bleiben müssen. Nach den Formeln (Z. 2) und (B. 2) hingegen wäre zu erwarten gewesen, dass C dem Druck selbst, C' dem Quadrate desselben proportional wüchse und demnach die Zersetzung mit steigendem Druck zurückginge. Ich nahm daher von fertig gebildetem Jodwasserstoff ausgehend Versuche in Angriff, welche, bei sonst ungeänderter Art des Arbeitens, mit unter $^1/_2$, $1^1/_2$ und 2 Atmosphären Druck gefüllten Kugeln ausgeführt wurden. Die so angestellten Zeitversuche ergaben nun eine direkte Proportionalität zwischen Druck und Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion, sprachen also in unzweideutiger Weise für die Stichhaltigkeit der oben unter 2 aufgeführten und für die Berechnung der Zeitversuche mit gewöhnlichem Druck benutzten Gleichungen. Dagegen gelangte ich bei den Bestimmungen des Gleichgewichtszustandes unter diesen Verhältnissen zu dem im höchsten Grade überraschenden Resultat, dass durch gesteigerten Druck die Zersetzung zunimmt. Ohne auf die aus dieser Thatsache sich ergebenden Konsequenzen oder auf Versuche einer Erklärung für dieselbe hier schon einzugehen, will ich zunächst die Resultate der diesbezüglichen Versuche in einer tabellarischen Übersicht zusammenfassen:

I. Gleichgewichtsbestimmungen mit abgeänderten Drucken.

(Versuchstemperaturen: 518°, 448° und 350°.)

1. Schwefelphosphordampf 518°. Füllung bei $^1/_2$ Atmosphäre.

Zeit der Erhitzung Minuten	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jodwasserstoff	Abweichung vom Mittel
45	1·13	19·47	$\frac{1+15{\cdot}0\,\alpha}{1+22{\cdot}0\,\alpha}\cdot\frac{751{\cdot}6}{380{\cdot}0}$	2·181	0·2241	— 0·0010
45	1·05	18·08	„	2·028	0·2243	— 0·0008
45	1·05	18·04	„	2·028	0·2248	— 0·0003
60	1·09	18·69	„	2·105	0·2252	+ 0·0001
60	1·09	18·55	„	2·105	0·2269	+ 0·0018
					Mittel 0·2251	

Zeit der Erhitzung Minuten	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jod-wasserstoff	Abweichung vom Mittel
Schwefelphosphordampf 518°. Füllung bei 1 1/2 Atmosphären.						
15	3·22	17·34	$\frac{1+15{\cdot}0\,\alpha}{1+19{\cdot}0\,\alpha}\cdot\frac{748{\cdot}7}{1140}$	2·087	0·2406	— 0·0006
20	3·17	16·87	„	2·053	0·2434	+ 0·0022
20	3·20	17·31	„	2·072	0·2395	— 0·0017
				Mittel	**0·2412**	
Schwefelphosphordampf 518°. Füllung bei 2 Atmosphären.						
10	4·12	16·71	$\frac{1+15\alpha}{1+17{\cdot}3\,\alpha}\cdot\frac{751{\cdot}9}{1520}$	2·024	0·2422	— 0·0021
15	4·11	16·39	„	2·019	0·2464	+ 0·0021
				Mittel	**0·2443**	
2. Schwefeldampf 448°. Füllung bei 1/2 Atmosphäre.						
Stunden						
8	0·91	18·10	$\frac{1+15\alpha}{1+15{\cdot}5\,\alpha}\cdot\frac{750{\cdot}4}{380}$	1·794	0·1982	— 0·0037
8	0·99	18·30	„	1·952	0·2133	+ 0·0114
9	1·12	19·61	$\frac{1+15\alpha}{1+22{\cdot}5\,\alpha}\cdot\frac{749{\cdot}5}{380}$	2·153	0·2196	+ 0·0177
9	1·01	18·96	„	1·942	0·2048	+ 0·0029
9 1/2	0·86	16·35	$\frac{1+15\alpha}{1+20{\cdot}6\,\alpha}\cdot\frac{748{\cdot}5}{380}$	1·662	0·2033	+ 0·0014
9 1/2	0·84	16·07	„	1·624	0·2020	+ 0·0001
10	0·93	18·29	$\frac{1+15\alpha}{1+15{\cdot}5\,\alpha}\cdot\frac{750{\cdot}4}{380}$	1·833	0·2005	— 0·0014
10	0·93	18·29	„	1·833	0·2005	— 0·0014
20	0·79	16·07	$\frac{1+15\alpha}{1+19{\cdot}7\,\alpha}\cdot\frac{748{\cdot}7}{380}$	1·532	0·1906	— 0·0113
20	0·76	15·82	„	1·473	0·1863	— 0·0256
				Mittel	**0·2019**	
Schwefeldampf 448°. Füllung bei 1 1/2 Atmosphären.						
2	2·85	16·50	$\frac{1+15\alpha}{1+19{\cdot}5\,\alpha}\cdot\frac{752{\cdot}7}{1140}$	1·859	0·2253	+ 0·0028
2	2·74	16·03	$\frac{1+15\alpha}{1+25{\cdot}0\,\alpha}\cdot\frac{748{\cdot}1}{1140}$	1·738	0·2168	— 0·0057
2	2·81	16·91	$\frac{1+15\alpha}{1+19{\cdot}0\,\alpha}\cdot\frac{748{\cdot}7}{1140}$	1·820	0·2153	— 0·0074
2	3·01	17·60	„	1·950	0·2216	— 0·0009
3	3·13	17·33	$\frac{1+15\alpha}{1+21{\cdot}5\,\alpha}\cdot\frac{743{\cdot}9}{1140}$	2·001	0·2309	+ 0·0084
3	3·02	17·46	$\frac{1+15\alpha}{1+18{\cdot}3\,\alpha}\cdot\frac{749{\cdot}1}{1140}$	1·962	0·2247	+ 0·0022
4 1/2	2·94	16·87	$\frac{1+15\alpha}{1+21{\cdot}5\,\alpha}\cdot\frac{743{\cdot}9}{1140}$	1·880	0·2228	+ 0·0003
				Mittel	**0·2225**	

Zeit der Erhitzung Stunden	Volum Wasserstoff	Gesamt-Volum	Korrektur für Volum Wasserstoff	Korrig. Vol. Wasserstoff	Zersetzter Jod-wasserstoff	Abweichung vom Mittel
Schwefeldampf 448°. Füllung bei 2 Atmosphären.						
$1^1/_2$	3·87	16·59	$\frac{1+15\alpha}{1+17{\cdot}3\alpha}\cdot\frac{751{\cdot}9}{1520}$	1·901	0·2292	— 0·0014
2	4·46	18·74	$\frac{1+15\alpha}{1+22{\cdot}0\alpha}\cdot\frac{749{\cdot}9}{1520}$	2·163	0·2308	+ 0·0002
$2^1/_2$	4·46	18·65	„	2·163	0·2319	+ 0·0013
				Mittel	**2·2306**	
3. Quecksilberdampf 350°. Füllung bei $^1/_2$ Atmosphäre.						
240	0·58	16·54	$\frac{1+15\alpha}{1+18{\cdot}0\alpha}\cdot\frac{748{\cdot}9}{380}$	1·131	0·1368	+ 0·0019
240	0·59	17·08	„	1·151	0·1347	— 0·0002
240	0·64	19·14	$\frac{1+15\alpha}{1+17{\cdot}0\alpha}\cdot\frac{749{\cdot}3}{380}$	1·253	0·1316	— 0·0033
240	0·65	19·14	„	1·273	0·1330	— 0·0019
240	0·68	19·73	„	1·332	0·1350	+ 0·0001
312	0·64	18·39	$\frac{1+15\alpha}{1+15{\cdot}5\alpha}\cdot\frac{750{\cdot}4}{380}$	1·265	0·1372	+ 0·0023
312	0·63	18·25	„	1·242	0·1361	+ 0·0012
				Mittel	**0·1349**	
Quecksilberdampf 350°. Füllung bei $1^1/_2$ Atmosphären.						
90	2·60	17·32	$\frac{1+15\alpha}{1+21{\cdot}5\alpha}\cdot\frac{743{\cdot}9}{1140}$	1·662	0·1920	± 0·0000
90	2·83	17·71	„	1·809	0·2043	+ 0·0123
96	2·42	16·28	$\frac{1+15\alpha}{1+17{\cdot}9\alpha}\cdot\frac{750{\cdot}7}{1140}$	1·578	0·1939	+ 0·0019
96	2·39	15·88	„	1·559	0·1963	+ 0·0043
96	2·52	17·72	„	1·643	0·1851	— 0·0069
120	2·21	16·22	$\frac{1+15\alpha}{1+18{\cdot}5\alpha}\cdot\frac{746{\cdot}8}{1140}$	1·430	0·1764	— 0·0156
120	2·71	17·87	„	1·754	0·1963	+ 0·0043
				Mittel	**0·1920**	
Quecksilberdampf 350°. Füllung bei 2 Atmosphären.						
72	3·38	16·73	$\frac{1+15\alpha}{1+19{\cdot}1\alpha}\cdot\frac{752{\cdot}7}{1520}$	1·650	0·1973	— 0·0014
72	3·39	16·45	„	1·655	0·2008	+ 0·0021
94	3·85	18·78	$\frac{1+15\alpha}{1+22{\cdot}0\alpha}\cdot\frac{749{\cdot}9}{1520}$	1·867	0·1989	+ 0·0002
94	3·85	18·90	„	1·867	0·1976	— 0·0011
				Mittel	**0·1987**	

II. Messung der Reaktionsgeschwindigkeit unter abgeänderten Drucken.

(Versuchstemperaturen 448° und 350°).

Die zur Berechnung der Geschwindigskonstante C verwendete Gleichung nimmt nach Einsetzung der aus den Gleichgewichtsbestimmungen hervorgehenden Zahlenwerte für die einzelnen Versuchsreihen folgende Formen an:

Schwefeldampf ½ Atmosphäre $$C = \frac{\log \frac{0{\cdot}2530 + x}{0{\cdot}2019 - x} \cdot 0{\cdot}7981}{3{\cdot}668\ \vartheta}$$

Schwefeldampf 1½ Atmosphären $$C = \frac{\log \frac{0{\cdot}2862 + x}{0{\cdot}2225 - x} \cdot 0{\cdot}7775}{3{\cdot}470\ \vartheta}$$

Schwefeldampf 2 Atmosphären $$C = \frac{\log \frac{0{\cdot}2997 + x}{0{\cdot}2306 - x} \cdot 0{\cdot}7694}{3{\cdot}333\ \vartheta}$$

Quecksilberdampf ½ Atmosphäre $$C = \frac{\log \frac{0{\cdot}1559 + x}{0{\cdot}1349 - x} \cdot 0{\cdot}8651}{6{\cdot}006\ \vartheta}$$

Quecksilberdampf 1½ Atm. $$C = \frac{\log \frac{0{\cdot}2376 + x}{0{\cdot}1920 - x} \cdot 0{\cdot}8080}{4{\cdot}089\ \vartheta}$$

Quecksilberdampf 2 Atm. $$C = \frac{\log \frac{0{\cdot}2480 + x}{0{\cdot}1987 - x} \cdot 0{\cdot}8013}{3.937\ \vartheta}$$

Die einzelnen Bestimmungen fasse ich in den nachstehenden Tabellen zusammen:

1. Schwefeldampf 448°, Füllung bei ½ Atmosphäre.

Zeit der Erhitzung ϑ Minuten	Zersetzter Jodwasserstoff x	$\log \frac{0{\cdot}2530 + x}{0{\cdot}2019 - x} \cdot 0{\cdot}7981$	Berechnete C
20	0·0464	0·18658	0.00242
40	0·0939	0·40884	264
60	0·1322	0·64452	278
80	0·1568	0·86045	278
			Mittel 0·00266

Schwefeldampf 448°, Füllung bei 1½ Atmosphären.

Zeit der Erhitzung ϑ Minuten	Zersetzter Jodwasserstoff x	$\log \frac{0{\cdot}2862 + x}{0{\cdot}2225 - x} \cdot 0{\cdot}7775$	Berechnete C
10	0·0744	0·27718	0·00799
20	0·1366	0·58285	840
30	0·1727	0·85520	822
			Mittel 0·00820

Schwefeldampf 448°, Füllung bei 2 Atmosphären.

Zeit der Erhitzung ϑ Minuten	Zersetzter Jodwasserstoff x	$\log \frac{0{\cdot}2997 + x}{0{\cdot}2306 - x} \cdot 0{\cdot}7696$	Berechnete C
8	0·0852	0·30894	0·01159
16	0·1451	0·60234	1130
24	0·1869	0·93284	1167
32	0·2054	1·18813	1114
			Mittel **0·01143**

2. Qecksilberdampf 350°, Füllung bei $^1/_2$ Atmosphäre.

Zeit der Erhitzung Stunden =	ϑ Minuten	Zersetzter Jodwasserstoff x	$\log \frac{0{\cdot}1559 + x}{0{\cdot}1349 - x} \cdot 0{\cdot}8650$	Berechnete C
24	1440	0·0489	0·31392	0·0000363
48	2880	0·0760	0·53227	308
72	4320	0·1033	0·85103	328
96	5760	0·1235	1·31936	381
				Mittel **0·0000345**

Quecksilberdampf 350°, Füllung bei $1^1/_2$ Atmosphären.

Zeit der Erhitzung Stunden =	ϑ Minuten	Zersetzter Jodwasserstoff x	$\log \frac{0{\cdot}2376 + x}{0{\cdot}1920 - x} \cdot 0{\cdot}8080$	Berechnete C
12	720	0·0762	0·33035	0·0001122
24	1440	0·1291	0·67188	1141
48	2880	0·1781	1·40270	1191
				Mittel **0·0001151**

Quecksilberdampf 350°, Füllung bei 2 Atmosphären.

Zeit der Erhitzung Stunden =	ϑ Minuten	Zersetzter Jodwasserstoff x	$\log \frac{0{\cdot}2480 + x}{0{\cdot}1987 - x} \cdot 0{\cdot}8013$	Berechnete C
10	600	0·0875	0·38337	0·0001623
16	960	0·1275	0·62591	1656
24	1440	0·1558	0·87749	1548
34	2140	0·1758	1·17110	1458
				Mittel **0·0001571**

Die Resultate der eben wiedergegebenen Gleichgewichtsbestimmungen stelle ich mit den aus Füllungen unter gewöhnlichem Druck gewonnenen in nachstehender Tabelle zusammen:

Siedemittel	Temperatur	$^1/_2$ Atm.	1 Atm.	$1^1/_2$ Atm.	2 Atm.
P_2S_5	518°	0·2251	0·2363	0·2412	0·2443
S	448°	0·2019	0·2143	0·2225	0·2306
Hg	350°	0·1349	0·1763	0·1920	0·1987

Anschaulicher treten diese Verhältnisse in der beigegebenen graphischen Darstellung (Fig. 8) zu Tage; in derselben sind als Abscissen diese Gleichgewichtszahlen, als Ordinaten nicht die Drucke eingetragen, welche bei den Füllungen angewandt wurden, sondern diejenigen, welche unter Zugrundelegung dieser letzteren und der Versuchstemperatur nach den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac als zur Zeit der Reaktion, d. h. bei der Temperatur des Versuchs, herrschende sich ergeben. Auf den Zweck dieser Art der Darstellung und auf die auf der Tafel nur angedeuteten Kurven muss ich weiter unten noch einmal zurückkommen. Auch die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen bei den zwei Versuchstemperaturen, bei welchen wechselnde Drucke angewandt wurden, will ich hier tabellarisch zusammenfassen. Sie liefern dabei folgendes Bild:

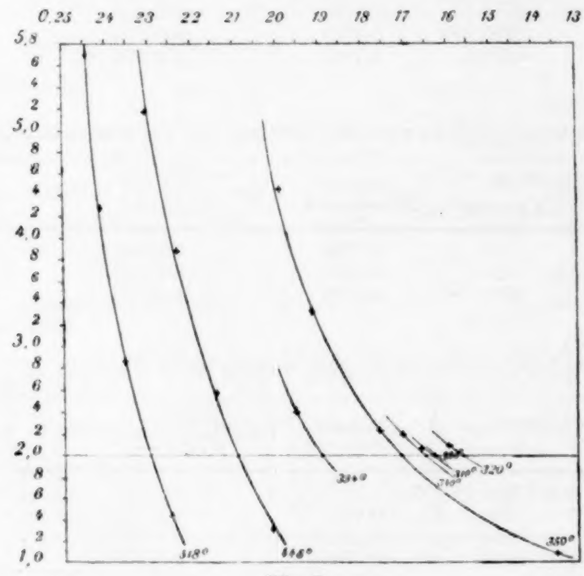


Fig. 8.

	$^1/_2$ Atm.	1 Atm.	$1^1/_2$ Atm.	2 Atm.
Schwefeldampf	0.00266	0.00503	0.00820	0.01143
Quecksilberdampf	0.0000345	0.0000699	0.0001151	0.0001571

Diese Zahlen stehen zu einander in den folgenden Verhältnissen:

Schwefeldampf	1	: 1.899	: 3.084	: 4.286
Quecksilberdampf	1	: 2.025	: 3.414	: 4.660

Das Verhältnis ist in der That in beiden Fällen gleich dem der angewandten Drucke (1 : 2 : 3 : 4), wie ich das schon oben bei Ableitung

der zur Berechnung zu verwendenden Formel hervorhob; die Abweichungen sind Versuchsfehler.

Diese Geschwindigkeitskonstanten des Zersetzungsvorgangs gestatten nun aber, unter Zuhilfenahme der für die Gleichgewichte ermittelten Grössen, jedesmal die Konstante desjenigen Bildungsvorgangs zu berechnen, der sich unter gleichen Versuchsbedingungen abspielen würde. Diese letztere, welche ich oben mit C' bezeichnet hatte, ist nämlich

$$C' = vC,$$

wie ich oben bei der Deduktion der Reaktionsgleichungen abgeleitet habe, und wie es die im Schwefeldampf angestellten Bildungsversuche bestätigten. Das v dieser Gleichung ergiebt sich aus dem Gleichgewichtszustande zu

$$v = \frac{4.(1-\xi)}{\xi^2},$$

wenn ξ den Grenzwert von x bedeutet. Es bietet daher die Berechnung der C' aus den zugehörigen C und v keine Schwierigkeiten.

Nachstehend stelle ich für die zwei Versuchstemperaturen und die verschiedenen Drucke die Werte von C, v und $vC = C'$ zusammen:

Versuchs-Temperatur	Druck beim Füllen	C	v	$vC = C'$
Schwefel	1/2 Atm.	0·00366	78·31	0·2083
	1 „	0·00503	68·44	0·3439[1]
	1 1/2 „	0·00820	62·82	0·5152
	2 „	0·01143	57·88	0·6598
Quecksilber	1/2 Atm.	0·0000345	190·22	0·00656
	1 „	0·0000699	106·00	0·00741
	1 1/2 „	0·0001151	87·67	0·01009
	2 „	0·0001571	81·18	0·01278

Die so gewonnenen Werte für C' stehen zu einander in den Verhältnissen:

	1/2 Atm.	1 Atm.	1 1/2 Atm.	2 Atm.
Schwefel	1	: 1·651[2]	: 2·472	: 3·167
Quecksilber	1	: 1·129	: 1·538	: 1·948

Diese Verhältnisse sind nun weder unter sich gleich, noch zu der Proportion der Drucke in eine einfache Beziehung zu bringen. Die C' wachsen mit steigendem Druck viel langsamer als die zugehörigen C, ein anderer Ausdruck für den Umstand, dass die Zersetzung mit steigendem Drucke zunimmt.

[1]) Gefunden 0·3654.

[2]) Unter Zugrundelegung des gefundenen Wertes für C': 1·754.

Soweit die durch die vorliegende Untersuchung zu Tage geförderten Thatsachen, die mit den bisherigen Beobachtungen bei ähnlichen Reaktionen zum Teil im allerschroffsten Widerspruch stehen. Aus ihnen erhellt zunächst, dass die Zersetzung des Jodwasserstoffs keineswegs das charakteristische Beispiel des einfachsten Falles eines homogenen chemischen Gleichgewichts ist, als welches es die theoretischen Lehrbücher auf Grund der eingangs dieser Abhandlung citierten Arbeit von Lemoine anzuführen pflegten [1]).

Sie ordnet sich den Gesetzen der Thermodynamik durchaus nicht in übersichtlicher Weise unter, und zwar ist ihr Widerspruch gegen dieselben doppelter Art. Einmal müsste nach diesen Gesetzen für das Gleichgewicht des Jodwasserstoffs eine Formel gelten von der bekannten Form:

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3^2} = K,$$

worin c_1 die Konzentration des Jods, c_2 des Wasserstoffs, c_3 des Jodwasserstoffs und K eine Konstante bedeuten würde. Ersetzt man die c durch $\frac{q}{v}$, durch die in der Volumeinheit vorhandenen Mengen, so erhält man

$$\frac{q_1 \cdot q_2}{q_3^2} = K.,$$

also eine Formel, nach der das Gleichgewicht vom Volum, d. i. vom Druck unabhängig sein müsste — ein Widerspruch mit der beobachteten Steigerung der Zersetzung mit dem Druck.

Zweitens widerspricht auch die beobachtete Geschwindigkeitsgleichung für die Zersetzung des Jodwasserstoffs der Thermodynamik, obwohl diese letztere über Reaktionsgeschwindigkeiten an sich nichts aussagt. Denn diese Gleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C.(1-x) - C'.\left(\frac{x}{2}\right)^2$$

führt zu dem Gleichgewicht $\left(\frac{dx}{d\vartheta} = 0\right)$,

$$C.(1-x) = C'.\left(\frac{x}{2}\right)^2$$

oder

$$\frac{(x/2)^2}{1-x} = \frac{C}{C'} = K,$$

oder, wenn wir für $x/2$ und $(1-x)$ die betreffenden Konzentrationen einführen:

---

[1]) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie (2. Aufl.), S. 308. — Nernst in Dammers Handbuch der anorgan. Chemie I, 196ff.

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} = K,$$

während oben das c_3 im Nenner als Quadrat fungierte.

Da aber natürlich keine Berechtigung vorliegt, an den Anschauungen der Thermodynamik, die bisher alle in ihr Gebiet fallenden Vorgänge erklärt hat, zu zweifeln, so bleibt zur Erklärung der vorliegenden Thatsachen nur die Annahme, dass die Zersetzung des Jodwasserstoffs eben nicht unmittelbar in das Gebiet der Thermodynamik gehört, dass sie nicht eine in einfacher und direkter Weise umkehrbare Reaktion darstellt. Dieser Gedanke ist nun, so absurd er im ersten Augenblick erscheinen mag, doch ganz plausibel, wie sich aus folgender Betrachtung ergiebt:

Bekanntlich fangen die Jodmolekeln schon bei nicht allzuhohen Temperaturen an sich in messbaren Mengen zu dissociieren, und dieser Zerfall von J_2 in $2J$, der bei etwa 800° messbar zu werden beginnt, ist vollständig bei ungefähr 1700° [1]).

Da nun nach den herrschenden Anschauungen eine Reaktion, die in höheren Wärmegraden vor sich geht, auch schon, wenn auch oft in unmessbarer Weise, bei niederen Temperaturen eintreten muss, so ist anzunehmen, dass das Jod zu einem gewissen, freilich ausserordentlich kleinen Bruchteil auch schon bei den Temperaturen meiner Versuche in Atome gespalten ist [2]).

Macht man nun die Annahme, dass nur die in Form von Atomen vorhandene Menge des Jods die Fähigkeit besitzt, sich mit Wasserstoff zu verbinden, so würde also die scheinbar einfache umkehrbare Reak-

---

[1]) Vergl. Biltz und V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 725. 1889.

[2]) Ich habe auch Versuche angestellt, diese Dissociation der Jodmoleküle bei der Temperatur des siedenden Schwefels durch den Versuch nachzuweisen, falls dieselbe etwa — was allerdings sehr unwahrscheinlich wäre — in einer Atmosphäre von Jodwasserstoff oder Wasserstoff grösser sei als in einer solchen von Luft. Zu dem Zweck versuchte ich einmal den Druck des erhitzten Jodwasserstoffs zu messen: eine mit diesem Gas gefüllte Kugel wurde, durch ein mit Stickstoff gefülltes Gefäss geschieden, mit einer Vorrichtung zum Messen des Druckes verbunden. Beim Versuch die Messung vorzunehmen, diffundierte jedoch das Jod so schnell durch den Stickstoff hindurch, und schied sich in den kalten Teilen des Apparats fest ab, dass die Ausführung desselben vereitelt wurde. Andererseits habe ich eine Dampfdichtebestimmung von Jod in einer Atmosphäre von Wasserstoff bei 448° ausgeführt, nach der Methode von Viktor Meyer. Dabei lieferten 0·1174 g Jod 11·14 ccm verdrängter Luft von 24·6° bei 749·0 mm Barometerstand bei 23·8° und ohne Wassersäule im Endiometer. Daraus ergiebt sich die Dichte des Dampfes zu 8·908, während das Molekulargewicht (J_2 = 254) 8·765 verlangt. Eine Dissociation war also nicht zu konstatieren.

tion der Jodwasserstoffzersetzung sich in verschiedene einzelne auflösen. Erstens zersetzt sich Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff:

$$HJ = H + J$$ [1]),

zweitens treten die so entstehenden Wasserstoffatome vollkommen, die gleichzeitig gebildeten Jodatome zum allergrössten Teil zu Molekülen zusammen. Letzteres ist aber, weil sie nicht vollständig verläuft, eine in dem gewöhnlichen Sinne umkehrbare Reaktion, also als zweiter Vorgang wäre zu schreiben:

$$2H = H_2 \text{ und } 2J \rightleftarrows J_2.$$

Endlich als letzte Reaktion wäre die Vereinigung der vorhandenen Jodatome mit Wasserstoff anzusehen:

$$2J + H_2 = 2HJ,$$

oder vielleicht, der Geschwindigkeitsgleichung entsprechend,

$$J + H_2 = HJ + H,$$

von welch' letzterem dann immer wieder 2 Atome zu einem Molekül zusammentreten müssten.

Als wirklich „umkehrbare" Reaktion bleibt also bei dieser Zerlegung des Vorgangs nur der Übergang zwischen Atomen und Molekülen des Jods bestehen.

Das Gleichgewicht aber zwischen $2J$ und J_2 ist natürlich vom Volum, d. h. vom Druck, abhängig, und zwar muss bei steigendem Druck die Menge der freien Atome geringer werden. Da nun aber die Menge des in gewisser Zeit rückgebildeten Jodwasserstoffs abhängig ist von dieser Menge der freien Atome (wenn eben nur solche, nicht Molekeln J_2 sich mit Wasserstoff verbinden können), so muss die Geschwindigkeit des Bildungsvorgangs mit steigendem Drucke hinter der Geschwindigkeit zurückbleiben, welche ihm ohne eine derartige Annahme zukäme.

Was nun die Grösse dieses Zurückbleibens anlangt, so muss dieselbe von dem Grade der Dissociation der Jodmoleküle bedingt sein. Diese letztere ändert sich aber — wenigstens ist das aus der Analogie mit den bisher untersuchten Dissociationen (Stickstoffperoxyd etc.) zu schliessen — mit in gleichen Verhältnissen steigendem Druck bei niederen Temperaturen in viel stärkerem Masse als in höheren Wärmegraden. Danach muss das Zurückbleiben der Bildungskonstante bei niederen Temperaturen viel merklicher sein, als bei höheren, die Zersetzung also im Quecksilberdampf sich am meisten, weniger im Schwefeldampf, und am geringsten im Schwefelphosphordampf mit steigendem Druck verschieben, was ja in der That beobachtet wurde.

---

[1]) Nicht $2HJ = H_2 + J_2$, wie sich aus der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ergab.

Soweit würde die gemachte Annahme also die beobachteten Thatsachen erklären. Eine Schwierigkeit bietet sich aber, sobald man den zeitlichen Verlauf der Reaktion von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet. Sei die Menge dissociierten Jods, also das Verhältnis von freien Atomen zur Gesamtmenge freien Jods $1/n$, so würde etwa der Vorgang der Zersetzung des Gases nicht verlaufen nach einer Formel

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C.(1-x) - C'\left(\frac{x}{2}\right)^2,$$

sondern nach

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C.(1-x) - C'\frac{x}{2}\cdot\left(\frac{1}{n}\frac{x}{2}\right),$$

wo $\frac{x}{2}$ die Menge vorhandenen Wasserstoffs, $\frac{1}{n}\frac{x}{2}$ die Menge vorhandenen reaktionsfähigen, d. i. dissociierten Jods sein würde. Man sieht leicht, dass diese Gleichung von der ursprünglichen nicht wesentlich verschieden wäre unter der Voraussetzung, dass $1/n$ konstant wäre, sie wäre dann zu schreiben:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C.(1-x) - \left(C'\frac{1}{n}\right)\cdot\left(\frac{x}{2}\right)^2.$$

Bei ihrer Anwendung zur Berechnung der einzelnen Versuche würde man dann nicht den wahren Wert der Konstanten des Bildungsvorgangs, sondern den Wert $C'\frac{1}{n}$ erhalten, was aber unter Voraussetzung der Konstanz von $1/n$ ohne Belang wäre.

Nun aber ändert sich das $1/n$ unzweifelhaft nicht nur von Versuch zu Versuch, wobei die Bedingungen von Temperatur und Druck verschiedene werden, sondern auch innerhalb jeder einzelnen Messung. Denn bei Beginn derselben ist —, wenn man vom fertigen Jodwasserstoff ausgeht, — die Menge des vorhandenen freien Jods, d. h. sein Partialdruck $= 0$, also das im ersten Moment auftretende freie Jod hat einen äusserst geringen Druck, der sich im Verlauf des Versuchs fortwährend steigert. Demgemäss müsste anfänglich ein viel grösserer Bruchteil des vorhandenen Jods dissociiert sein, als nach Verlauf einer gewissen Zeit, mit anderen Worten das $1/n$ könnte nicht konstant sein. Dementsprechend könnte man bei den Zeitversuchen für C', welches ja in Wahrheit $C'.\frac{1}{n}$ wäre, keine konstanten Werte erhalten, während das Experiment das Gegenteil bewiesen hat.

Somit ist auch diese, anfangs ganz befriedigend erscheinende Erklärung der eigentümlichen, bei der Zersetzung des Jodwasserstoffs auftretenden Verhältnisse hinfällig, und ich muss daher eine vollkommen

genügende Aufhellung des fraglichen Gegenstandes der Zukunft überlassen.

Trotz der Unsicherheit aber, die in betreff des Verhältnisses zwischen den beobachteten Thatsachen und den Gesetzen der Thermodynamik besteht, dürfte es doch gestattet sein, auf eine sehr interessante Beziehung hinzuweisen, die sich aus der Anwendung dieser Gesetze auf die Änderung des Gleichgewichtszustandes mit der Temperatur ergiebt. Van't Hoff hat allgemein diese Beziehung, sein „principe de l'équilibre mobile", dahin ausgesprochen, dass sich jedes Gleichgewicht zweier Systeme mit fallender Temperatur gegen dasjenige System hin verschiebt, dessen Bildung unter Wärmeentwicklung vor sich geht.

Nun fand ich aber bei meinen Versuchen über die Zersetzung des Jodwasserstoffs, dass die Zersetzung mit steigender Temperatur zunähme, von 0·1601 bei 320° bis 0·2363 bei 518°. Es ergiebt sich also durch Anwendung des obigen Prinzips, dass die Bildungswärme des Jodwasserstoffs in jenen Wärmegraden positiv sein muss. Ein gleiches hatte man schon aus Lemoines Versuchen gefolgert, welcher bei 270° eine Zersetzung des Gases von etwa 0·18, bei 448° eine solche von etwa 0·25 beobachtet hatte. Diese Thatsache steht nun in scheinbarem Widerspruch mit dem bekannten Umstand, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Bildungswärme des Jodwasserstoffs negativ ist; Thomsen giebt für die Wärmetönung der Verbindung von festem Jod mit Wasserstoff bei 18° —6100 cal. an.

Aber die Bildungswärme wird mit steigender Temperatur grösser — ihr negativer Wert geht zurück —; schon beim Siedepunkt des Jods (186°) beträgt sie etwa nur noch — 440 cal. Ist sie nun in höheren Wärmegraden positiv, so muss es einen Punkt geben, wo sie durch 0 hindurchgehend von den negativen Grössen zu positiven übergeht, und dieser Punkt muss sich, was das Gleichgewicht zwischen Zersetzung und Bildung anlangt, dadurch charakterisieren, dass die Menge zersetzten Gases dort ein Minimum erreicht: oberhalb dieses Punktes nimmt die Zersetzung zu mit steigender, unterhalb desselben mit fallender Temperatur. Dieser Punkt liegt nun nach meinen Gleichgewichtsbestimmungen bei 320°, oder wenigstens sehr nahe bei 320°; denn dort hat die Zersetzung des Gases ein Minimum erreicht. Allerdings fällt die Zersetzung wieder beim Übergang von 310° (0.1669) auf 290° (0·1637). Der Unterschied dieser Zahlen ist aber ausserordentlich gering, so dass er sich den Versuchsfehlergrenzen bedenklich nähert. Ausserdem ist aber die für 310° (Diphenylamindampf) gefundene Zahl die unsicherste aller Gleichgewichtszahlen, weil bei ihrer Bestimmung gewisse Korrekturen

nicht genügend berücksichtigt worden sind [1]). Ich glaube daher annehmen zu dürfen, — und ein Blick auf die zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse beigegebene Kurvenzeichnung (Fig. 9) wird das unmittelbar bestätigen, — dass die Gleichgewichtsbestimmung für Diphenylamindampf, trotz der guten Übereinstimmung der einzelnen Versuchsergebnisse, um etwa 0·005 zu hoch ausgefallen ist, ein grosser, aber durchaus nicht unmöglicher Versuchsfehler [2]).

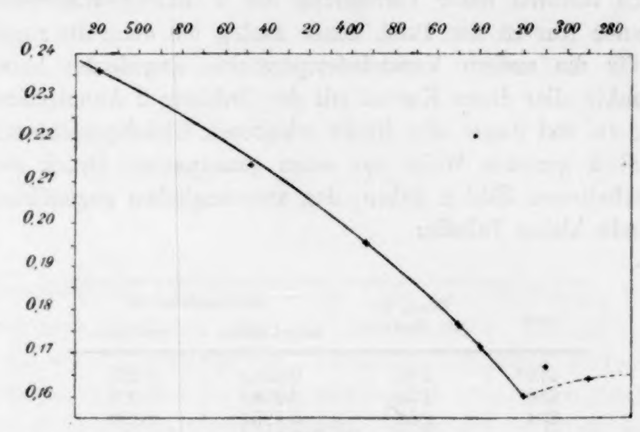


Fig. 9.

Gegen diese Folgerungen über den Zusammenhang von Gleichgewicht und Wärmetönung liesse sich nun freilich einwenden, dass ein Teil der Zunahme der Zersetzung, oder vielleicht ihr gesamter Betrag, der Erhöhung des Druckes zuzuschreiben sei. Denn in Kugeln, die bei gleichem Druck und gewöhnlicher Temperatur gefüllt worden sind, herrscht bei den verschiedenen Versuchstemperaturen natürlich verschiedener Druck, dessen Höhe sich aus dem Boyle-Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz leicht berechnen lässt. Aber auch wenn man den Teil der Vermehrung der Zersetzung, welcher dem gesteigerten Druck zu verdanken ist, eliminiert, d. h. die erhaltenen Resultate auf gleichen Druck reduziert [3]), so bleiben doch die Beziehungen der Gleich-

---

[1]) Vgl. Seite 92.

[2]) Der übrigens die Konstanten der Zeitversuche im Diphenylamindampf erst in der letzten Dezimale beeinflussen würde.

[3]) Diese Reduktion ist zwar nach dem van't Hoff'schen Prinzip unstatthaft. Allein da die thermodynamischen Verhältnisse bei dem vorliegenden Gleichgewicht noch nicht klar gestellt sind, so führe ich dieselbe dennoch aus, um zu zeigen, dass man mit ihr wie ohne sie zu dem gleichen Ergebnis gelangt.

gewichte bei verschiedenen Temperaturen wenigstens qualitativ ungeändert. Um diese Reduktionen auszuführen, habe ich mich der graphischen Methode bedient. Ich habe in der beigegebenen Zeichnung (Fig. 8 auf S. 118) als Abcissen die direkt gewonnenen Gleichgewichtszahlen, als Ordinaten die während der Reaktion, d. h. bei der betreffenden Versuchstemperatur herrschenden Drucke eingetragen; für 3 Temperaturen, 518°, 448°, 350°, bei welchen ich unter 4 verschiedenen Drucken Versuche angestellt habe, erhielt ich dadurch unter Verbindung der 4 Gleichgewichtspunkte die ausgezogenen Kurven der Tafel, denen analog ich dann die zugehörigen Kurven für die andern Versuchstemperaturen angedeutet habe. Die Schnittpunkte aller dieser Kurven mit der Ordinate 2 Atmosphären habe ich markiert, und damit alle direkt erhaltenen Gleichgewichtszahlen in einer leidlich genauen Weise auf einen gemeinsamen Druck reduziert. Die so erhaltenen Zahlen geben, den ursprünglichen gegenübergestellt, die folgende kleine Tabelle:

Temp.	Druck bei der Reaktion	Gleichgewichtszahl	
		ursprüngliche	reduzierte
518°	2·85	0·2363	0·230
448	2·59	0·2143	0·209
394	2·39	0·1957	0·190
350	2·23	0·1763	0·171
340	2·19	0·1706	0·166
320	2·12	0·1601	0·156
310	2·08	0·1669	0·164
290	2·01	0·1637	0·163

Auch hier noch vollzieht sich der Rückgang der Zersetzung von 518°—320° in ganz regelmässiger Weise, während von 320°—290° dieselben Verhältnisse wie bei den nicht reduzierten Gleichgewichtszahlen statthaben. Die beigegebene graphische Darstellung (Fig. 10) zeigt auch diese Beziehung in übersichtlicher Weise.

Durch die Auffindung des Zersetzungsminimums bei 320° ist also der Widerspruch behoben, welcher bisher zwischen der negativen, bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten, und der positiven, aus den Zersetzungserscheinungen für höhere Temperatur erschlossenen Bildungswärme des Jodwasserstoffs bestand. Und wenn auch dieses Resultat dadurch, dass die beobachteten Erscheinungen nicht mit der Thermodynamik in Einklang stehen, nicht auf absolute Sicherheit Anspruch machen kann, so ist doch anzunehmen, dass es ungeändert bestehen bleibt, auch wenn, wie ich hoffe, die Zukunft eine befriedigende Erklärung der beobachteten Widersprüche bringen wird.

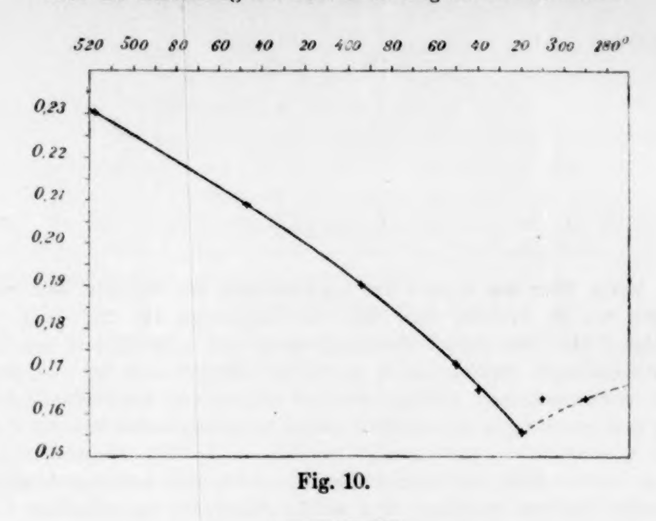


Fig. 10.

Die vorliegende Arbeit ist Ostern 1892 im Heidelberger Universitätslaboratorium begonnen und im August 1893 daselbst vollendet worden, bis auf die eingangs der Abhandlung erwähnten Versuche über die Zersetzung des Gases im Licht, welche erst im kommenden Sommer werden zu Ende geführt werden können. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Rat Viktor Meyer, unter dessen Leitung ich die Arbeit ausführte, für seine reiche Anregung und das lebhafte Interesse, welches er dem Fortschritt der Untersuchung entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank zu sagen. Ebenso fühle ich mich aber auch Herrn Professor Horstmann, der mich mit freundlichem Rat vielfach unterstützte, sowie Herrn Doktor Max Weber in Heidelberg, der mir bei den mathematischen Ableitungen seine liebenswürdige Hilfe gewährte, zu grossem Danke verpflichtet. Endlich kann ich es mir nicht versagen der Firma C. Desaga hierselbst, welche mir die nötigen Apparate in tadelloser Weise lieferte, und besonders des Glasbläsers dieser Firma, des Herrn Greiner, mit grösster Anerkennung zu erwähnen, ohne dessen hervorragende Geschicklichkeit die Ausführung der vorliegenden Untersuchung überhaupt unmöglich gewesen wäre.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Referate.

1. Notiz über das Gesetz der Umwandlung der Energie und seine Anwendungen von W. Peddie (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **19**, 253—259. Gelesen am 16. Mai 1892). Der Inhalt der Notiz deckt sich vielfach mit den vom Ref. seit 1891 vertretenen Anschauungen, so dass als Zeugnis, wie nahe zu gegebener Zeit und unter gegebenen Bedingungen der allgemeinen wissenschaftlichen Entwicklung zwei unabhängig arbeitende Forscher zusammentreffen können, der ganze Text hier wiedergegeben werden soll.

„Die Untersuchung der Beziehungen, welche zwischen verschiedenartigen physikalischen Grössen bestehen, und welche durch die verschiedenen Umwandlungen der Energie dargestellt werden, ist eine der interessantesten Aufgaben im ganzen Gebiete der Physik. Andererseits sind die zu diesem Zweck gewöhnlich benutzten mathematischen Methoden von solcher Beschaffenheit, dass sie denen unzugänglich bleiben, welche mit den Hilfsmitteln der hohen Mathematik nicht vertraut sind. Es ist einer der Zwecke der vorliegenden Notiz, darzulegen, wie diese Beziehungen vermittelst der allerelementarsten Methoden abgeleitet werden können. Was die benutzte Bezeichnungsweise anlangt, so ist sie, obwohl sie der Bequemlichkeit wegen in der üblichen Form benutzt worden ist, vollständig unwesentlich, da wir z. B. ebensogut kleine und grosse Lettern desselben Buchstaben benutzen konnten, um Grössen gleicher Art aber verschiedener Grössenordnung zu bezeichnen.

Die ersten derartigen Beziehungen, welche untersucht worden sind, sind die, welche bei der Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit zur Geltung kommen. Für jede derartige Umwandlung gilt das dynamische Prinzip von der Erhaltung der Energie; jedoch ergab es sich als notwendig, ein anderes Prinzip — den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik — einzuführen, um das Problem vollständig zu lösen; und dieses Prinzip ist nicht rein dynamisch, sondern beruht auf einem mit der Erfahrung übereinstimmenden Axiom. Weiter ist, wenn wir von den thermo-mechanischen Umwandlungen zu solchen übergehen, bei welchen keine der beiden Energieformen Wärme ist, kein Gesetz formuliert worden, das dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik entspricht. Es ist im Gegenteil allgemein angenommen worden, dass in diesen Fällen sich das Verfahren auf die Anwendung des Prinzipes von der Erhaltung der Energie reduziert, welches Prinzip doch für diesen Zweck häufig nicht ausreicht. Ein zweiter Zweck dieser Notiz ist daher nachzuweisen, dass die Anwendung des Erhaltungsgesetzes auf einen bestimmten umkehrbaren Kreisprozess unmittelbar das Prinzip von der Degradation der Energie ausspricht, und zu dem verallgemeinerten Analogon des zweiten Hauptsatzes führt.

„Wir wollen die Grössen, welche den physikalischen Zustand des betrachteten Gebildes bestimmen, mit den Buchstaben a, b, c . . . bezeichnen. Die Änderung der Energie bei irgend einem Vorgang ist

$$dE = \frac{\partial E}{\partial a} da + \frac{\partial E}{\partial b} db + \frac{\partial E}{\partial c} dc + \ldots$$

oder

$$dE = Ada + Bdb + Cdc \ldots,$$

wo $A, B, C \ldots$ in der gewöhnlichen Sprache der Dynamik Kräfte von der Art sind, welche die Änderungen $da, db, dc \ldots$, verursachen. Es sind die Grössen, von deren Betrag die Tendenz des Überganges oder der Umwandlung der Energie abhängt. (Im dynamischen Sinne ist die Umwandlung nur ein Übergang in ein verschiedenes System.) Gelangt das Gebilde am Ende des Vorganges in seinen ursprünglichen Zustand zurück, so erhalten wir

$$Ada + Bdb + Cdc + \ldots = 0. \tag{1}$$

Diese Gleichung ist der Ausdruck des Erhaltungsgesetzes, denn sie besagt, dass jeder Betrag von Energie des Typus (A, a), welcher in das Gebilde eingetreten ist, entweder in der Form (A, a) heraustritt, oder in irgend einer anderen Form, welche durch Vermittelung des Gebildes geändert ist, und wir erhalten schliesslich $da = 0$, $db = 0$ u. s. w.

„Wenden wir nun das Prinzip auf einen geschlossenen umkehrbaren Kreis von Operationen, bei welchem das Gleichgewicht in jedem Augenblicke nur um einen unendlich geringen Betrag gestört ist, und bei welchem beispielsweise 1. A um dA bei konstantem a wächst, 2. a um da bei konstantem A zunimmt, 3. A um dA bei konstantem a abnimmt und 4. a um da bei konstantem A abnimmt, so erhalten wir

$$d.dE = dAda + dBdb + dCdc + \ldots = 0. \tag{2}$$

Wird im allgemeinen der obige Kreislauf strikt durchgeführt für die Energie (A, a), so kann er nicht gleichzeitig für eine andere Art der Energie ausgeführt werden. Jedoch kann der wirkliche Kreislauf für die andere Art als zusammengesetzt aus unendlich vielen derartigen Kreisläufen von unendlich viel kleinerem Massstabe angesehen werden, so dass das Ergebnis dasselbe ist, als wäre der Kreislauf wirklich ausgeführt worden.

Nehmen wir an, wir hätten es nur mit zwei Arten Energie zu thun. In diesem Falle wird (2)

$$dAda - dBdb = 0. \tag{3}$$

(Hier ist das Zeichen der Bequemlichkeit wegen geändert worden. Später findet sich diese Angelegenheit vollständig erörtert.) Es ist leicht zu sehen, dass thatsächlich die Gleichung (3) nicht weniger allgemein ist, als Gleichung (2), denn bevor wir (2) auf irgend einen bestimmten Fall anwenden, in welchem z. B. Energie (A, a) in andere Formen verwandelt wird, hätten wir die Gesamtmenge der Energie (A, a) in ihre einzelnen Teile zu zerlegen, welche so weit als möglich in die einzelnen anderen Formen umgewandelt werden, und wir hätten dann jeden Teil einzeln zu betrachten, d. h., wir hätten die Gleichung (2) in eine Reihe von Gleichungen von der Gestalt (3) zu zerlegen.

Wir können (3) in der Form schreiben

$$dAda = d.d\beta$$

oder

$$\frac{dA}{A} Ada = d.d\beta,$$

d. h.

$$\frac{dA}{A} d\alpha = d.d\beta, \tag{4}$$

wo $d\alpha$ die Energiemenge von der Form (A, a) ist, welche in das Gebilde bei der ersten Operation des oben beschriebenen Kreislaufes eintritt, und $d\beta$ die Menge der Form (B, b) ist, welche bei der Umwandlung gebildet wird. Die Gleichung (4) drückt das Prinzip der Degradation aus, da sie angiebt, dass nur der Bruchteil $\frac{dA}{A}$ des ganzen Betrages der Energie (A, a), welche zugetreten ist, in Energie von der Form (B, b) umgewandelt wird. Ist α_1 der gesamte Betrag dieser Energieart, welcher unverändert bleibt, so können wir (4) in der Gestalt schreiben

$$\frac{A_1 - A_2}{A_1}\alpha_1 = \alpha_1 - \alpha_2.$$

Diese Gleichung giebt eine Definition von A in absoluter Skala (welche Lord Kelvins Definition der absoluten Temperatur als speziellen Fall einschliesst), denn eine Verallgemeinerung von Carnots Schlussweise bezüglich des Wirkungsgrades einer umkehrbaren Wärmemaschine zeigt, dass die Wirksamkeit unseres allgemeineren umkehrbaren Gebildes unabhängig von der Natur des wirkenden Stoffes ist. Sie kann in die Form gebracht werden

$$\Sigma\left(\frac{a}{A}\right) = 0,$$

welche sich auf einen vollständigen umkehrbaren Kreislauf bezieht, und als besonderen Fall den gebräuchlichen analytischen Ausdruck des zweiten Hauptsatzes einschliesst. Es ist indessen vorzuziehen, mit der gleichbedeutenden Gleichung (3) zu arbeiten.

Um zu finden, ob das positive oder negative Zeichen anzuwenden ist, betrachte man A und B als äussere „Kräfte“. Hat A die Tendenz a zu vergrössern (oder zu verkleinern), während B die Tendenz hat, b zu vergrössern (zu verkleinern), so ist das negative Zeichen zu benutzen; andernfalls tritt das positive Zeichen ein. Schreiben wir weiter (3) in der Gestalt $dAda \pm dbdB = 0$, so müssen wir das Zeichen entgegengesetzt dem wählen, welches eintreten würde, wenn wir das zweite Glied in der Gestalt $dBdb$ schrieben. Denn der durch $dbdB$ dargestellte Kreislauf wird in umgekehrter Richtung zurückgelegt, wie der durch $dBdb$ bezeichnete.

Vereinigen wir die Ergebnisse, so erhalten wir, wenn das Zeichen $\mp$ in (3) benutzt wird

$$\left(\frac{dA}{db}\right)_a = \pm\left(\frac{dB}{da}\right)_b; \qquad \left(\frac{dA}{dB}\right)_a = \mp\left(\frac{db}{da}\right)_b \tag{5}$$

$$d\alpha = \pm A\frac{dB}{dA}db = \mp AdB\frac{db}{dA}\cdot \tag{6}$$

Einige Beispiele seien angefügt.

I. Wärme und mechanische Arbeit. Sei θ, φ, p, v Temperatur, Entropie, Druck und Volum. Die Grösse $d\theta d\varphi$ stellt die dem Gebilde zugeführte Energie, $dp.dv$ die von demselben gethane Arbeit dar. Daher ist

$$d\theta d\varphi . dp.dv = 0,$$

woraus folgt

$$\frac{d\theta}{dv} = -\frac{dp}{d\varphi}; \quad \frac{d\theta}{dp} = \frac{dv}{d\varphi}; \quad \frac{d\varphi}{dp} = \frac{dv}{d\theta}; \quad \frac{d\varphi}{dv} = -\frac{dp}{d\theta}$$

die vier wohlbekannten thermodynamischen Beziehungen.

II. Latente Wärme und Verdampfungsarbeit. Es sei l die Flüssigkeitsmenge und ϱ ihre Dichte, σ die Dichte des Dampfes und λ die latente Wärme. Aus $d\theta\, d\varphi + dp\, dv = 0$ folgt nach (6)

$$d\theta = dp \frac{dv}{d\varphi}.$$

Nun ist

$$dv = \left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{\varrho}\right) dl,$$

woraus

$$d\theta = dp \frac{\sigma - \varrho}{\sigma \varrho} \cdot \frac{dl}{d\varphi}.$$

Da aber

$$\lambda\, dl = \theta\, d\varphi,$$

so folgt

$$d\theta = dp \frac{\theta}{\lambda} \cdot \frac{\varrho - \sigma}{\varrho \sigma},$$

welche Gleichung die Änderung des Siedepunktes mit der Änderung des Druckes dp giebt. Die Gleichung findet auch auf die Änderung des Schmelzpunktes Anwendung, wo ϱ die Dichte des festen Körpers ist.

III. Wärme und elektrische Energie. Seien J und i die elektromotorische Kraft und die Elektrizitätsmenge. Dann sind $dJ\,di$ und $d\theta\, d\varphi$ die Energie, welche dem Gebilde zugeführt wird, so dass wir haben $dJ\,di - d\theta\, d\varphi$, woraus

$$\frac{\theta\, d\varphi}{di} = -\theta \frac{dJ}{d\theta},$$

welches die Wärmemenge darstellt, die dem Gebilde (z. B. einer Voltaschen Zelle) entzogen werden muss, um die Temperatur konstant zu halten, während die Einheit der Elektrizitätsmenge durchgeht. Es ist dies die wohlbekannte Formel von Helmholtz.

Bedeutet J die (innere) elektromotorische Kraft eines thermoelektrischen Kreises, so erhalten wir

$$\frac{dJ}{d\theta} = \frac{1}{\theta} \cdot \frac{\theta\, d\varphi}{di} = \frac{\pi}{\theta},$$

wo π die Wärmemenge ist, welche beim Durchgang der Elektrizitätsmenge eins aufgenommen wird.

IV. Elektrische Energie und mechanische Arbeit. Wir betrachten eine Kugel von der Kapazität C, welche zum Potential V geladen ist. Die elektrische Energie ist $\frac{1}{2} CV^2$. Daraus folgt $dV\,d(CV) + dp\,dv = 0$, und

$$dp = dV \frac{d(CV)}{dv} = V dV \frac{dC}{dv},$$

da wir den Wert von $\frac{d(CV)}{dv}$ für konstantes V zu nehmen haben. Nun ist $v = \frac{4}{3}\pi C^3$, woraus

$$dp = V dV \frac{1}{4\pi C^2}.$$

Ist Q die gesamte elektrische Ladung, so ist

$$dv = \frac{Q\,dQ}{4\pi C^2}.$$

Hieraus erhalten wir den bekannten Ausdruck für den Druck p, der von der ganzen Ladung Q herrührt, zu

$$p = \frac{1}{8\pi} \frac{Q^2}{C^4} = \frac{R^2}{8\pi},$$

wo R die resultierende elektrische Kraft auf der Oberfläche der Kugel ist. Nehmen wir an, dass die elektrische Energie im Medium aufgehäuft ist, so sehen wir, dass $\frac{Q^2}{8\pi C^2}$ oder $\frac{R^2}{8\pi}$ die Energie für die Volumeinheit an der Oberfläche darstellt.

V. Elektrisierung und Dampfdruck. Sei E die elektrische Energie in einer Flüssigkeitskugel vom Radius C und der Dichte σ. Wir haben

$$\frac{dE}{dC} = -\frac{1}{2} \frac{Q^2}{C^2}.$$

Bedeutet m die Masse des Dampfes, so haben wir

$$dm = -4\pi C^2 \sigma dC.$$

Auch haben wir

$$\frac{dE}{dm} dm = \frac{dE}{dC} \cdot \frac{dC}{dm} \cdot dm = \frac{Q^2}{8\pi C^2 \sigma} dm = dp dv.$$

Nur ist $dv = -\left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\sigma}\right) dm$, wo ϱ die Dampfdichte ist. Daraus folgt

$$dp = -\frac{1}{8\pi} \cdot \frac{\varrho}{\sigma - \varrho} \cdot \frac{Q^2}{C^4},$$

was mit J. J. Thomsons Ergebnis übereinstimmt.

VI. Oberflächenspannung und Dampfdruck. Sei T und S die Oberflächenspannung und die Oberfläche eines Flüssigkeitstropfens, und seien die übrigen Grössen wie früher bezeichnet. Wir erhalten $dTdS - dpdv = 0$. Nun ist $dS = 8\pi C dC = -\frac{2\,dm}{C\sigma} = \frac{1}{C} \frac{2\varrho dv}{\sigma - \varrho}$. Nun ist

$$dp = 2 \frac{dT}{C} \frac{S}{\sigma - \varrho}$$

oder, indem wir von $T = 0$ bis $T = T$ summieren,

$$p - p_0 = 2 \frac{T}{C} \frac{S}{\sigma - \varrho},$$

wo p und p_0 die Dampfdrucke von der ebenen und der Kugelfläche vom Radius C darstellen. Das Resultat ist zuerst von Lord Kelvin gegeben worden.

VII. Induzierte elektromotorische Kraft. Wir betrachten zwei Leiter, in denen Ströme von den Intensitäten i und j gleichzeitig vorhanden sind. Sei der Koëffizient der gegenseitigen Induktion M und benutzen wir als experimentell gegeben den Ausdruck

$$f = i \frac{d}{dx} (jM)$$

für die Kraft f, welche die Lagenänderung dx zu bewirken strebt. Sind J und f die elektromotorischen Kräfte, welche in diesen Leitern wirken, so haben wir

$$fdx = id(jM) = dJ.idt$$

$$dJ = \frac{d}{dt} (jM)$$

und ähnlich

$$dJ = \frac{d}{dt} (iM).$$

W. O.

2. Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn von H. H. Walker (Journ. Chem. Soc. 1893, 845—852). Wenn Zinn sich in Salpetersäure auflöst, wird Stanno- und Stannisalz in wechselnden Verhältnissen gebildet. Letztere hängen nur wenig von der Menge des Zinns, dagegen von der Temperatur und Konzentration ab; bei verdünnter Säure nimmt das Stannosalz nur wenig mit steigender Temperatur ab, bei stärkeren Säuren tritt die Abnahme mehr in den Vordergrund. Bei steigender Konzentration vermindert sich die Menge des Stannosalzes. *W. O.*

---

3. Die Ein-Volt-Normalkette von S. Carhardt (Amer. Journ. of Sc. (3) **46**, 60—66. 1893). Für die vom Ref. angegebene Ein-Volt-Kette (die auf das frühere Ohm von 106 cm bezogen ist), findet der Verf., dass die Dichte der Zinkchloridlösung 1·391 bei 15° sein muss, um das auf 106·3 cm bezogene Volt zu geben. Den Temperaturkoëffizienten giebt er zu + 0·00009 an; eine kleine Temperatur-Nachwirkung ist vorhanden.

Ferner wurden die Temperaturkoëffizienten der beiden Elektroden bestimmt. Die Zinkelektrode gab $+ 0{\cdot}000584 \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$, während die Quecksilberelektrode + 0·000681 gab. Der Unterschied, 0·000097 stimmt gut mit dem oben angegebenen Wert. Die von Bouty und von Chrustschoff und Sitnikoff gegebenen Werte für den Temperaturkoëffizienten von Zink in Zinksalzen sind zu hoch.

W. O.

---

4. Über Dispersionsbestimmung nach der Totalreflexionsmethode mittels mikrometrischer Messung von C. Pulfrich (Zeitschr. f. Instrumentenk. **13**, 267—273. 1893). Der Verf. erörtert, wie das von Abbe angegebene Prinzip der Dispersionsbestimmung beim Totalrefraktometer benutzt werden kann. Jenes Prinzip besteht darin, dass man den Winkel nur für einen Strahl am Teilkreise misst, die Abweichungen für andere Strahlen dagegen mittels einer Mikrometerschraube, welche das Beobachtungsfernrohr bewegt, auf jenen Winkel bezieht. Er findet, dass sich dieses Verfahren sehr gut anwenden lässt. *W. O.*

---

5. Dielektrizitätskonstanten flüssiger Körper in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und die Mosotti-Clausiussche Formel von A. Franke (Wied. Ann. **50**, 163—173. 1893). Die Ergebnisse der Versuche sprechen übereinstimmend mit denen von Heerwagen (**12**, 391) gegen die Gültigkeit der fraglichen Formel bei wechselnder Temperatur. In den Zahlenwerten ergeben sich aber Abweichungen. *W. O.*

---

6. Zum Kapitel der Abhängigkeit chemischer Reaktionen von der Gegenwart des Wassers von R. Otto (Ber. **26**, 2050—2053. 1893). Benzolsulfonchlorid wird in wässeriger oder alkoholischer Lösung leicht zu Sulfinsäure (resp. Salz) reduziert, dagegen nicht in Benzollösung, selbst nicht, wenn in letzterer naszierender Wasserstoff erzeugt wird.

Ein gutes Beispiel für die Wirksamkeit der Ionen bei chemischen Vorgängen. *W. O.*

---

7. Notiz über die sekundären Wärmen galvanischer Elemente von H. Jahn (Wied. Ann. **50**, 189—192. 1893). Der Verf. berichtigt ältere Zahlenangaben (Wied. Ann. **28**, 21. 1886) folgender Gestalt:

Kette	Gesamtwärme	Stromwärme	spez. Wärme beob.	spez. Wärme ber.
Kupfer-Blei-Acetat	17·533	21·684	— 4·151	— 4·784
Silber-Zink-Chlorid (100 H^2O)	52·046	46·907	+ 5·139	+ 5·082
„ „ „ (50 H^2O)	48·913	46·293	+ 2·620	+ 2·609
„ „ „ (25 H^2O)	46·986	44·332	+ 2·654	+ 2·51
„ „ -Bromid (25 H^2O)	39·764	38·276	+ 1·488	+ 1·326

Weiterhin setzt sich der Verf. mit Streintz wegen einiger Bemerkungen des letzteren auseinander. *W. O.*

8. Untersuchungen über die Anhydridbildung bei Säuren der Bernsteinsäuregruppe von Ed. Hjelt (Ber. **26**, 1925—1928. 1893). Es wurde folgende Reihenfolge der leichteren Anhydridbildung beobachtet: Bernsteinsäure, Phenylbernsteinsäure, Brenzweinsäure, Äthyl-, *n*-Propyl-, *i*-Propyl-, as. Dimethylbernsteinsäure. Über die Ursachen dieser Verschiedenheiten lassen sich zur Zeit nur Vermutungen aufstellen. *W. O.*

9. Kalorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. XXIX. Hydrierung geschlossener Ringe (IV) von F. Stohmann und Langbein (J. pr. Ch. **48**, 447—453. 1893). Von Baeyer erhaltene Präparate hydrierter Benzole ergaben folgende Verbrennungswärmen:

		Diff.
Benzol C^6H^6	7798 K	
		682 K
Dihydrobenzol C^6H^8	8480 „	
		440 „
Tetrahydrobenzol C^6O^{10}	8920 „	
		412 „
Hexahydrobenzol C^6H^{12}	9332 „	
		580 „
Hexan C^6H^{14}	9912 „	

Die Differenzen sind dieselben, wie zwischen der Phtal- und den Hydrophtalsäuren.

Die Verff. schliessen, dass im Benzol nicht drei gleichwertige Doppelbindungen vorhanden sein können, da sonst die Differenzen konstant sein müssten. Dem Ref. scheinen die Versuche einen solchen Schluss nicht zu gestatten. Bewiesen ist, dass die stufenweise Hydrierung keine gleichen Energieänderungen bedingt. Da aber nicht bewiesen ist, dass nach der ersten Hydrierung die beiden noch vorhandenen „Doppelbindungen" des Dihydrobenzols identisch sind mit denen des Benzols, so kann aus den Versuchen nur geschlossen werden, dass die beim Übergange von Dihydro- zu Tetrahydrobenzol aufgehobene Doppelbindung sich anders verhält, als die beim Übergang von Benzol in Dihydrobenzol aufgehobene. Über etwaige Gleichheit oder Verschiedenheit im Benzol selbst sagen die Versuche nichts aus. (Vergl. die anschauliche Erörterung von Crum-Brown, **7**, 92, die auch auf den vorliegenden Fall passt.) *W. O.*

10. Über die Zersetzung der Salze der Monochlor- und Monobromessigsäure von J. H. Kastle und A. C. Keiser (Amer. Chem. Journ. **15**, 471—493. 1893). In Fortsetzung früherer Versuche (**11**, 431) wird in weitem Umfange er-

mittelt, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit der Chloracetate in Chloride und Glykolsäure mit wachsender Wassermenge abnimmt. Die Reaktion ist erster Ordnung und giebt eine recht gute Konstante. Die Natur des Metalls im Salze hat keinen merklichen Einfluss; untersucht wurden die Salze von *K*, *Na*, NH^4, *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Pb*. Die Geschwindigkeitskonstante war für die Verdünnungen 1 l, 3·33 l, 10 l gleich 0·0035, 0·0015 und 0·0008; die Verff. finden einen Parallelismus zwischen diesen Werten und denen für die Affinität der freien Monochloressigsäure. Indessen besitzen die Salze bekanntlich eine ganz andere Dissociation, als die freie Säure, und somit sind die Zahlen schwerlich vergleichbar.

Die Glykolsäure übt beim Kaliumsalz einen schwach beschleunigenden Einfluss, ebenso Chlorkalium.

Für das Kaliumbromacetat haben sich ähnliche Verhältnisse ergeben; die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber etwa 22 mal grösser.

Schliesslich gehen die Verff. auf die vom Ref. früher (**11**, 431) gegebene Auffassung des Vorganges ein und erklären, dass sie diese von der ihrigen nicht verschieden finden können. Indessen macht sich doch der Unterschied geltend, dass die Verff. auf die Stärke oder Dissociation der freien Monochloressigsäure Bezug nehmen, während doch die Salze, deren Verhalten allein studiert wurde, eine ganz andere, nämlich viel stärkere Dissociation zeigen, als die Säure. *W. O.*

---

11. Über die Dampfdrucke wässeriger Lösungen bei 0° von C. Dieterici (Wied. Ann. **50**, 47—87. 1893). Mittels einer Aneroïdbüchse, die für Spiegelablesung eingerichtet war, konnten Dampfdrucke bis auf 0·01 bis 0·005 mm Quecksilberhöhe, also auf 0·2 bis 0·1 % des Dampfdruckes des Wassers bei 0° gemessen werden. Nach diesem Verfahren untersuchte der Verf. Lösungen von Schwefelsäure zwischen 0·6 und 22 fach normal, Phosphorsäure zwischen 1 und 40 n., Natron zwischen 1·4 und 15 n., Kali zwischen 1·0 und 31 n., Chlorcalcium zwischen 1 und 10 n., Jodcalcium zwischen 1 und 7 n., Glycerin zwischen 2·3 und 40 n. Auf Grund seiner Versuchsergebnisse diskutiert er dann die van't Hoff-Arrheniussche Theorie. Dass aus dem Verhalten von Lösungen, deren verdünnteste bis auf einen Fall normal sind, keine Schlüsse über das Verhalten verdünnter Lösungen, auf die sich jene Theorien beziehen, gezogen werden dürfen, ist so oft wiederholt worden, dass es Wunder nimmt, den Verf. ohne weiteres über das Gebiet zwischen $n = 1$ und $n = 0$ „interpolieren" zu sehen; Schlüsse, welche aus nicht gemessenen Zahlen gezogen sind, haben aber wohl kaum Anspruch auf Bündigkeit.

Ferner sucht der Verf. einen Fehler in den Überlegungen von van't Hoff über die Erniedrigung des Gefrierpunktes nachzuweisen, indem er diesem die Vernachlässigung der „Lösungswärme" vorwirft. Die Wärmetönung beim Ausfrieren von 1 g Wasser aus normaler Schwefelsäure soll nicht 80 Kal. betragen, sondern noch 17·65 Kal. mehr, welche 17·65 Kal. die Lösungswärme der entsprechenden Schwefelsäuremenge sind. Der Verf. scheint sich demnach die Sache so vorzustellen, als würde beim Gefrieren von 1 g Eis aus der Lösung die zugehörige Schwefelsäuremenge in den Zustand der reinen H^2SO^4 versetzt[1]). Der richtige Gedanke, welcher dem Verf. vorgeschwebt haben mag, als er diese seltsame Rechnung ausführte, ist der, dass Lösungen von endlicher Konzentration noch eine

[1]) Ein ähnlicher Irrtum ist vom Verf. schon früher begangen worden, vgl. **9**, 748.

Verdünnungswärme zeigen, die in Rechnung zu ziehen wäre. Diese aber ist eine Funktion der ausgeschiedenen Eismenge und verschwindet mit dieser, woraus sich die Berechtigung für van't Hoffs Rechnungsweise ergiebt. Damit fällt eine ganze Reihe weiterer Schlüsse des Verf.

Zum Schlusse giebt der Verf. kinetische Betrachtungen, durch welche er die Annahme einer Dissociation der Elektrolyte entbehrlich machen will. *W. O.*

---

12. Bestimmung der Lösungswärme eines Salzes mittels der Übersättigung und Theorie der Übersättigung von O. Tumlirz (Wien. Ak. Sitzungsber. **102,** Juli 1893). Wenn die Löslichkeitskurve eines Salzes und die spezifische Wärme seiner Lösungen als Funktion des Gehaltes bekannt sind, und man bestimmt die Temperaturerhöhung bei der Aufhebung der Übersättigung, so kann man daraus nach naheliegenden Betrachtungen, wie der Verf. zeigt, die Lösungswärme berechnen. Einige am Natriumthiosulfat ausgeführte Versuche gaben gut übereinstimmende Resultate. Die Lösungswärme beträgt im Mittel 35·4 Kal. bei 35°, während die Schmelzwärme bei 35° 44·5 beträgt. Die Vermischung des geschmolzenen Salzes mit Wasser entwickelt also Wärme. Der Verf. giebt hierfür eine molekularhypothetische Betrachtung, die auch nicht mehr lehrt.

Ferner beschreibt der Verf. einen Versuch, bei welchem über flüssiges überkaltetes Natriumthiosulfat langsam eine Lösung des Salzes geschichtet wurde, ohne dass Krystallisation eintrat, und schliesst daraus, dass in der Lösung kein „festes" Salz vorhanden sei. Dieser Schluss ist unzweifelhaft richtig, aber um ihn zu ziehen, bedurfte es des Versuches nicht, denn da überkaltete Lösungen für sich existieren können, kann von vornherein in ihnen kein „festes Salz" vorhanden sein, da sie sonst eben krystallisieren müssten.

Schliesslich entwickelt der Verf. seine Anschauung, nach welcher die „Übersättigung" einer Salzlösung darin besteht, „dass in einem jeden von dem Wasser gebundenen flüssigen Salzteilchen ein Teil von den bindenden Kräften frei wird und den Zustand des unterkühlten flüssigen Salzes annimmt". Wie verhält es sich aber mit solchen Salzen, wie z. B. Salmiak, welche überhaupt nicht im geschmolzenen, also auch nicht im unterkühlten Zustände bekannt sind? *W. O.*

---

13. Zersetzung der alkalischen Aluminate bei Gegenwart von Thonerde oder Kohlensäure. Industrielle Darstellung der Thonerde von A. Ditte (A. ch. ph. (6) **30,** 265—282. 1893). Thonerde kann entweder amorph oder als krystallisiertes Hydroxyd $Al(OH)^3$ bestehen; letzteres hat eine viel geringere Löslichkeit, als erstere. Eine Lösung, welche mit amorpher Thonerde im Gleichgewicht ist, muss in Bezug auf die krystallisierte übersättigt sein. Der Verf. beschreibt eine Anzahl von Reaktionen, welche sämtlich sich auf diesen Umstand zurückführen lassen; insbesondere wird aus rohem Bauxit sehr reine Thonerde gewonnen, indem man jenen in Natronlauge löst und die Flüssigkeit mit krystallisierter Thonerde durchrührt, wobei sich der grösste Teil des gelösten Hydroxyds abscheidet.

W. O.

---

14. Die Funktion für elastische Verschiebungen von G. F. Becker (Amer. Journ. of Sc. (3) **46,** 337—356. 1893). An Stelle des von Hooke herrühren-

den Gesetzes, dass für gleiche Änderungen des Zwanges die Änderungen der Form gleiche Bruchteile der ursprünglichen Form betragen, entwickelt der Verf. ein Gesetz, nach welchem gleiche Änderungen des Zwanges die Form um gleiche Bruchteile der eben vorhandenen Form ändern. Für unendlich kleine Verschiebungen fallen beide Gesetze zusammen, bei endlichen sind sie verschieden, und der Verf. zeigt insbesondere, wie die in weitem Masse vorhandene Unabhängigkeit der Tonhöhe einer schwingenden Saite von der Amplitude nur auf Grund seines Gesetzes sich ergiebt, nicht aber aus dem Hookeschen sich ableiten lässt.

Dem Ref. scheinen die Darlegungen des Verf. richtig und wichtig zu sein.

W. O.

---

15. **Refraktometrische Untersuchungen** von J. F. Eijkman (Rec. Pays-Bas 12, 157—197. 1893). Die nachstehenden Tabellen enthalten 1. die Molekularrefraktion R^2 für die Linie α des Wasserstoffspektrums, 2. die Dispersion oder den Unterschied zwischen R^2_α und R^2_β, 3. die mit den gewöhnlichen Konstanten berechneten Werte:

	R^2_α	Dispersion	R^2 ber.
Akrylsäure	17·21	0·42	16·81
Methakrylsäure	21·80	0·50	21·28
Krotonsäure	22·63	0·59	21·28
Angelikasäure	26·95	0·65	25·75
Tiglinsäure	26·96	0·67	25·75
Allylessigsäure	26·15	0·52	25·75
$\beta\gamma$-Hydrosorbinsäure	30·95	0·58	30·22
$\alpha\beta$-Hydrosorbinsäure	31·56	0·78	30·22
Undecylensäure	54·27	0·95	52·57
Ölsäure	86·35	1·44	83·86
Elaïdinsäure	86·67	1·44	83·86
Erukasäure	105·00	1·70	101·74
Brassidinsäure	105·02	1·72	101·74

Die Abweichungen nehmen mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome stark zu. Das gleiche gilt für die gesättigten Säuren:

Propionsäure	17·46	0·27	17·26
Buttersäure	22·20	0·35	21·73
Isobuttersäure	22·15	0·34	21·73
Heptylsäure	36·07	0·55	35·14
Nonylsäure	45·25	0·69	44·08
Laurinsäure	59·27	0·90	57·49
Palmitinsäure	77·68	1·17	75·37
Stearinsäure	80·97	1·31	84·31
Cerotinsäure	128·34	1·95	125·96

Ergänzt man die ersten Glieder nach den Messungen von Landolt, so findet man den Unterschied für CH^2 anfangs kleiner, später konstant. Die gleichen Verhältnisse zeigen die Alkohole:

Äthylalkohol	12·84	0·19	12·54
Heptylalkohol	35·90	0·55	34·89
Cetylalkohol	77·69	1·17	75·12.

Cetylalkohol und Palmitinsäure, Heptylalkohol und Heptylsäure zeigen völlig gleiche Molekularrefraktion, während die gebräuchlichen Zahlen für die Atomrefraktion einen Unterschied ergeben. Der Unterschied besteht nur bei den ersten Gliedern und verschwindet bei den höheren; die Refraktionen von $HCOOH$ und HCH^2OH sind also gleich, und ebenso die Dispersionen:

	R^2_α	Dispersion	R^2 ber.
Methyläthylketon	20·59	0·32	20·17
Methylhexylketon	39·17	0·61	38·05
Diäthylketon	25·08	0·40	24·64
Dipropylketon	34·29	0·53	33·58
Acetonitril	11·03	0·16	—
Propionitril	15·68	0·23	—
Kupronitril	29·54	0·44	—
Formanid	10·56	0·24	—
Acetamid	14·99	0·30	—
Propionamid	19·58	0·37	—
Heptylamid	38·25	0·64	—

Auch hier zeigt sich der Wert für CH^2 erst bei den höheren Gliedern konstant und gleich dem in den anderen Gruppen.

Benzol	25·92	0·74	25·47
Durol	45·34	1·19	43·35
Pentamethylbenzol	50·05	1·27	47·82
p-Diäthylbenzol	44·99	1·10	43·35
Pentaäthylbenzol	74·84	1·73	70·17
Hexaäthylbenzol	83·18	1·99	79·11
Propylbenzol	40·26	1·01	38·88
Phenol	27·86	0·82	26·93
p-Kresol	32·57	0·93	31·40
m-Kresol	32·56	0·91	31·40
o-Kresol	32·52	0.92	31·40
Thymol	46·82	1·20	44·81
Carvakrol	46·70	1·20	44·81
i-Butylphenol	46·83	1·18	44·81
o-Toluylsäure	38·10	1·18	36·22
m-Toluylsäure	38·17	1·19	36·22

Bei den Homologen der Benzolreihe zeigen sich umgekehrte Verhältnisse: CH^2 ist für die ersten Glieder etwas zu gross. Die Metamerie hat keinen Einfluss.

Propyljodür	28·69	0·72
Cetyljodür	88·99	1·64
Anisol	32·81	0·94
Phenetol	37·38	1·02
i-Amylphenat	51·34	1·25
Cetylphenat	102·42	2·01

Hier findet dasselbe statt: CH^2 hat für die ersten Glieder grössere Werte, als für die folgenden:

Benzoësäure	33·34	2·08	31·75
Phenylessigsäure	37·16	0·94	36·22

	R_2^α	Dispersion	R^2 ber.
Phenylpropionsäure	41·75	1·03	40·69
Phenylvalerinansäure	51·07	1·18	49·63
Diphenyl	51·93	1·78	48·90
Diphenylmethan	55·31	1·63	53·37
Dibenzyl	60·07	1·74	57·84
Benzonitril	31·37	0·95	—
Benzylcyanür	34·99	0·87	—
Benzylamin	34·15	0·91	—
Phenyläthylamin	38·82	0·99	—
Benzylalkohol	32·27	0·85	31·40

Hier sind die Werte für CH^2 wieder anfangs zu niedrig, und erreichen bei den höheren Gliedern den normalen Betrag.

Aus allem zieht der Verf. den Schluss (den der Verf. früher wiederholt ausgesprochen hat), dass die konstitutiven Einflüsse sich wesentlich bei den ersten Gliedern jeder Reihe geltend machen und weiterhin verschwinden, und giebt Betrachtungen, um diese Thatsache anschaulich zu machen. Bezüglich derselben sei auf das Original verwiesen. *W. O.*

---

16. **Über die Einschliessung von Gasen durch Metalloxyde** von Th. W. Richards und E. F. Rogers (Proc. Amer. Acad. 1893, 200—211). Kupferoxyd, welches durch Glühen von Nitrat erhalten ist, enthält stets merkliche Mengen von Gas, hauptsächlich Stickstoff. Ebenso wurde solches in Zinkoxyd (aus Nitrat) gefunden; die Mengen stiegen bis 15 ccm in 10 g Oxyd an. Ähnlich verhielt sich Nickeloxyd. Viel mehr Gas, bis 120 ccm auf 10 g, wurde aus Magnesiumoxyd erhalten. Die Oxyde von Kadmium, Quecksilber, Blei und Wismut gaben kein Gas. Diese Erscheinungen sind von Belang für Atomgewichtsbestimmungen. *W. O.*

---

17. **Versuche mit dem Manokryometer** von L. E. O. de Visser (Rec. Pays-Bas **12**, 101—140. 1893). Die Arbeit, über deren Inhalt früher (**9**, 767) bereits berichtet wurde, ist nunmehr an bequem zugänglicher Stelle ausführlich mitgeteilt. *W. O.*

---

18. **Ein Vorlesungsversuch** von L. E. O. de Visser (Rec. Pays-Bas **12**, 154—156. 1893). Eine starke Röhre (Lumen 0·2 cm, Wandstärke 0·6 cm) wird einerseits zugeschmolzen, andererseits zu einer starkwandigen Kapillare ausgezogen und mit reiner Essigsäure luftfrei gefüllt, die man dann erstarren lässt, wobei der Volumverminderung entsprechend neue Säure nachtritt Ist die Erstarrung nahezu vollendet, so schmilzt man die kapillare Spitze zu. Eine so vorbereitete Röhre zeigt die Erhöhung des Schmelzpunktes durch Druck sehr deutlich; der Verfasser hat einmal die Schmelzung bis 40·5° C verzögern können. *W. O.*

---

19. **Über eine photometrische Methode, welche von der Farbe unabhängig ist** von O. N. Rood (Amer. Journ. of Sc. (3) **46**, 173—176. 1893). Wenn die beiden Hälften eines Kreises mit einer Farbe überzogen sind und um $^1/_{50}$ von

einander in der Lichtstärke abweichen, so empfindet das Auge beim Betrachten der sich drehenden Scheibe eine Art Flackern, welches um so stärker wird, je grösser die Unterschiede werden. Ganz ebenso ist die Erscheinung, wenn die beiden Hälften mit verschiedenen Farben bedeckt sind; insbesondere lässt sich zu jeder Farbe ein Grau finden, bei welchem das Flackern ein Minimum wird.

W. O.

---

20. Über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonates. Teil II: Krystallisation des Calciumkarbonates aus sogenannten verdünnten Lösungen, von H. Vater (Zeitschr. f. Kryst. **22**, 209—228. 1893). Es wird zunächst auseinandergesetzt, wie auf Grund der gegenwärtigen Theorie der Lösungen und des chemischen Gleichgewichts die Lösungen des Calciumkarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser aufzufassen sind: sie sind in Bezug auf Karbonat (Kalkspat) gesättigt und enthalten daneben gelöstes Bikarbonat, dessen Menge wegen der Massenwirkung des Wassers von der gelösten Kohlensäuremenge abhängt.

Eine Wiederholung der Versuche von G. Rose und Credner ergab im Gegensatz zu diesen, dass sich bei niederen Temperaturen aus solchen Lösungen nie Arragonit abscheidet. Möglicherweise ist bei den älteren Beobachtern eine Täuschung durch Stäbchenbakterien eingetreten. *W. O.*

---

21. Universal-(Theodolith-)Methode in der Mineralogie und Petrographie. II. Teil: krystalloptische Untersuchungen von E. v. Feodorow (Zeitschr. f. Kryst. **22**, 229—269. 1893). Es wird gezeigt, wie mittels des Theodolithprinzips, d. h. durch die Messung zweier Drehungswinkel in senkrecht zu einander stehenden Ebenen sich zahlreiche Probleme der Krystalloptik in sehr einfacher und eleganter Weise lösen lassen. Einzelheiten lassen sich leider aus der sehr reichhaltigen Schrift nicht anführen, so dass auf das Original verwiesen werden muss. Vgl. diese Zeitschr. **12**, 688. *W. O.*

---

22. Die Dampfdrucke, Molekularvolume und kritischen Konstanten von zehn niederen Estern von Sydney Young und G. L. Thomas (Journ. Chem. Soc. 1893, 1191—1262). Die Untersuchung hat den Zweck, die Theorie der korrespondierenden Zustände von van der Waals zu prüfen. Es ergab sich folgendes, wenn man die durch den kritischen Wert gemessenen Drucke, Volume und Temperaturen reduzierte nennt:

Bei gleichen reduzierten Drucken sind die reduzierten Siedetemperaturen nahezu gleich, sie zeigen aber doch kleine, bestimmte Abweichungen. So sind beim reduzierten Druck 0·001474 Unterschiede bis 5 Prozent vorhanden.

Die reduzierten Volume der Flüssigkeiten bei gleichen reduzierten Drucken sind sehr nahe gleich.

Ebenso ergiebt sich für die Volume der gesättigten Dämpfe eine gute Übereinstimmung innerhalb der (etwas grösseren) Versuchsfehler, wenn man sie bei entsprechenden Drucken untersucht; bei gleichen reduzierten Temperaturen zeigen sich aber merkliche Abweichungen.

Eine Reihe weiterer Schlüsse aus dem sehr reichhaltigen und sorgfältigen Beobachtungsmaterial muss im Original nachgesehen werden. *W. O.*

Bücherschau.

Dissolutions et mélanges. Premier Mémoire: Equilibre et mouvement des fluides mélangés par P. Duhem. Travaux et Mémoires des Facultés de Lille III, No. 2. 136 S. Lille 1893.

Der überaus thätige Verf. hat sich vorgesetzt, die gesamte Theorie der Lösungen in möglichst allgemeiner und fruchtbarer Weise analytisch mit Hilfe der von ihm in so mannigfaltiger Weise durchgeführten Methode des thermodynamischen Potentials zu bearbeiten. Die vorliegende umfangreiche Abhandlung ist hierzu eine Vorstudie und Grundlegung, indem er das thermodynamische Potential eines Flüssigkeitsgemenges zunächst allgemein aufstellt, und in sieben Kapiteln das Gleichgewicht der Gemische unter dem Einfluss äusserer Kräfte, das thermodynamische Potential bei konstantem Druck, die Stabilitätsbedingungen und ihre Konsequenzen, die Bewegungen der Gemische und schliesslich ziemlich kurz die osmotischen Erscheinungen behandelt.

In der Einleitung hebt der Verf. mit wohlthuender Objektivität die Verdienste von Willard Gibbs um die Frage, sowie die Abhängigkeit seiner eigenen Forschungen von denen des amerikanischen Gelehrten hervor, wobei er freilich mit Recht bemerkt, dass die breitere Darlegung der bei Gibbs häufig in schwer zugänglicher Form gegebenen Ergebnisse vielfach eine Notwendigkeit ist. Indessen hat der Verf. früher oft genug Gelegenheit gehabt, seine Selbständigkeit in den vorliegenden Fragen zu erweisen; dass der gleiche Vorzug auch der vorliegenden Arbeit eigen ist, braucht kaum ausgesprochen zu werden. *W. O.*

Siede- und Schmelzpunkt, ihre Theorie und praktische Verwertung mit besonderer Berücksichtigung organischer Verbindungen von W. Nernst und A. Hesse. VII und 122 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1893. Preis Mk. 2.—.

Das vorliegende Werkchen ist aus zwei Artikeln entstanden, die ursprünglich in Fehlings Handwörterbuch der Chemie veröffentlicht worden sind. Es enthält einen kurzen und für das Verständnis weiterer Kreise wohl geeigneten Bericht über die fraglichen Erscheinungen, einschliesslich die kritischen Zustände, die Molekulargewichtsbestimmungen aus den Siede-, resp. Gefrierpunktsänderungen der Lösungen, die Theorie der fraktionierten Destillation und die stöchiometrischen Beziehungen der Siede- und Schmelzpunkte. Dementsprechend wird sich das handliche Bändchen besonders im Laboratorium des „Organikers" als ein gern gesehener und zuverlässiger Führer einbürgern. *W. O.*

Bechholds Handlexikon der Naturwissenschaften und Medicin. Vollständig in 18 Lieferungen. 1127 S. Frankfurt a./M., H. Bechhold 1893. Preis Mk. 14.40.

Das früher (**6**, 384) angezeigte Werk liegt nunmehr, allerdings in nahezu verdoppeltem Umfange (18 Lieferungen statt etwa 10) mit seiner 18ten Lieferung fertig vor. Über den Zweck des Werkes und seine Ausführung ist schon früher berichtet worden; es genügt somit, hier auf die Vollendung des nützlichen Unternehmens hinzuweisen. *W. O.*

Graham-Ottos ausführliches Handbuch der Chemie. 1. Bd., dritte Abteilung: **Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper.** Unter Mitwirkung von Arzruni, Brühl, Horstmann, Krüss, Marckwald, Pribram und Schönrock herausgegeben von H. Landolt. Erste Hälfte, 501 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1893. Preis Mk. 10.—.

Der vorliegende dritte Teil des ersten Bandes wird, wenn seine zweite Hälfte erschienen sein wird, nach etwas langer Pause das wertvolle Gesamtwerk abschliessen. Er enthält die Kapitel: **Krystallform** von Arzruni, **Raumerfüllung** von B. Horstmann, **Innere Reibung** von Pribram; in dem noch ausstehenden Teil werden nachfolgen: **Siedepunkt** von Marckwald, **Schmelzpunkt** von demselben, **Lichtbrechung** von Brühl, **Lichtemission und -Absorption** von Krüss, **Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen** von Brühl, **Elektromagnetische Drehung** von Schönrock.

Mehr als die Hälfte des vorliegenden Teiles nimmt die Arbeit von Arzruni ein, welche eine sehr dankenswerte Zusammenstellung des auf dem Gebiete des Zusammenhanges zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallform ist. Leider wird der Leser durch eine etwas zu reichliche Anwendung kräftiger Ausdrücke, deren sich der Verf. zur Verstärkung seiner kritischen Meinungsäusserungen bedient, vielfach gestört; auch ist diese Kritik selbst, wie der Ref. an einigen ihn näher angehenden Beispielen hat kontrollieren können, keineswegs immer so zutreffend, wie nach ihrem Tone erwartet werden sollte. Doch wird man trotz dieser Ausstellungen die vorliegende Arbeit als die umfassendste und eingehendste auf ihrem Gebiet mit Dank entgegennehmen; durch sehr sorgfältige und vollständige Litteraturangaben hat der Verf. selbst überall seinem Leser die Möglichkeit gegeben, die Originale zu vergleichen, und sich somit ein selbständiges Urteil zu bilden.

Der zweite Teil über Raumerfüllung, von Horstmann geschrieben, hat gegenüber ähnlichen vorhandenen Zusammenstellungen ein besonderes Interesse dadurch, dass der Vergleich des Molekularvolums nicht nur, wie bisher fast ausschliesslich üblich war, bei den Siedepunkten, sondern auch bei gleichen Temperaturen, speziell bei 0°, durchgeführt worden ist.

Der dritte Teil über innere Reibung zeichnet sich gleichfalls durch Vollständigkeit und Sorgfalt in der Zusammenstellung der Litteratur aus; besonders ausführlich geht der Verf. auf die von ihm gemeinsam mit Handl ausgeführten Arbeiten ein. *W. O.*

Chemiker-Kalender 1894 von Dr. R. Biedermann. 15. Jahrgang. Hauptband 396 S., Beilage 193 S. Berlin, J. Springer 1893. Mk. 4. —.

In gewohnter Form ist der 15. Jahrgang des wohlbekannten Hilfsbuches erschienen, das gegen früher insbesondere durch Notizen über verschiedene Teile der hygienischen und technischen Analyse, sowie über Photographie eine Erweiterung erfahren hat. Mit besonderer Anerkennung ist hervorzuheben, dass die von den Atomgewichten abhängigen Tabellen nunmehr in rationeller Weise auf $O = 16$ bezogen sind. Durch sein stetes Fortschreiten mit der wissenschaftlichen Entwicklung wird der Verf. unzweifelhaft auch für die Zukunft seinem Werke die weite Verbreitung sichern, deren es sich infolge seiner Nützlichkeit und Handlichkeit in stets zunehmendem Masse zu erfreuen gehabt hat *W. O.*

Experimente mit Strömen hoher Wechselzahl und Frequenz. Zusammengestellt von E. de Fodor, revidiert und mit Anmerkungen versehen von N. Tesla. XVI und 291 S. Wien, Pest und Leipzig, A. Hartleben 1894. Preis Mk. 3.—.

Wenn ein in einem Dielektrikum, z. B. Luft, befindlicher Leiter elektrisch ist, so enthält ersteres einen Teil der Energie, welche zur Erzeugung der elektrischen Ladung erforderlich war. Bei elektrostatischen Erscheinungen ist es möglich diese Energie durch die Entladung praktisch völlig wieder zu gewinnen; wechselt aber der elektrische Zustand, so tritt, da die Teilnahme des Dielektrikums nur mit endlicher, wenn auch sehr grosser Geschwindigkeit (der Lichtgeschwindigkeit) erfolgt, ein Übergang der Energie in das Dielektrikum ein, welcher um so beträchtlicher ist, je schneller und intensiver der Wechsel des elektrischen Zustandes erfolgt.

Diese Verhältnisse, deren klare Erfassung weit über das Gebiet der Elektrik hinaus von Bedeutung ist, werden durch die im vorliegenden Buche zusammengestellten, meist von N. Tesla herrührenden Versuche in sehr lehrreicher Weise erläutert. Eine systematische Darstellung findet der Leser freilich nicht; vielmehr haben sich die Verfasser begnügt, Thatsachen und Versuchseinrichtungen in leidlicher äusserer Ordnung aneinander zu reihen, und überlassen es dem Leser, daraus zu machen, wieviel er kann. Bei dem noch vielfach unerwarteten und überraschenden Charakter der beschriebenen Versuche ist dies indessen vielleicht der beste Plan: wird der Leser auch nicht durch den Faden einer einheitlichen Theorie geleitet, so läuft er doch andererseits nicht Gefahr, durch eine scheinbare und einseitige hypothetische Deutung verleitet zu werden. Und das letztere ist in neuen Gebieten im allgemeinen die grössere Gefahr. *W. O.*

Das Atelier und Laboratorium des Photographen von J. M. Eder. Zugleich Ergänzungsband zu Eders Handbuch der Photographie. 172 S. W. Knapp, Halle a. S. 1893.

Gegenwärtig darf bei Neueinrichtungen physikalischer und chemischer Laboratorien nicht versäumt werden, eine Dunkelkammer zur Ausführung photographischer Arbeiten vorzusehen, deren Nutzen in den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft mehr und mehr zur Geltung kommt. Fachgenossen, welche in der glücklichen Lage sind, einen Laboratoriumsbau zu leiten, werden für diesen Teil ihrer Aufgabe in dem vorliegenden Werke einen guten Berater finden, welcher über die Dunkelkammer, ihre Einrichtung und die Beschaffenheit der Geräte darin sichere und ausführliche Auskunft giebt. *W. O.*

The chemistry of fire by M. M. Pattison Muir. VIII und 163 S. Methuen & Co. London 1893. Preis 2 *s* 6 *d*.

Das vorliegende Buch gehört zu der „University Extension Series“, und ist aus dem seit einiger Zeit in England, wie es scheint mit gutem Erfolg, betriebenen Bestreben entstanden, die Hilfsmittel der Universitäten weitesten Kreisen, insbesondere den Arbeitern zugänglich zu machen. An dem gut gewählten Beispiel der Verbrennungserscheinungen und mit Hilfe möglichst einfacher Versuche werden die wichtigsten Gesetze chemischer Erscheinungen dargelegt. Die Sprache ist einfach und klar, und die beschriebenen Versuche sind angemessen ausgewählt, so dass das Buch seinem Zwecke wohl entsprechen dürfte. *W. O.*

Sieben Objekte unter dem Mikroskop. Einführung in die Grundlehren der Mikroskopie von Dr. F. Giltay. XI und 66 S. Leiden, F. J. Brill 1893.

Insofern, als das „Krystallisationsmikroskop" infolge der unermüdlichen Arbeiten Lehmanns bereits zu einem wichtigen und hilfreichen Bestandteil in der Ausrüstung eines physiko-chemischen Laboratoriums geworden ist, erweist sich ein Büchlein, wie das vorliegende, als recht nützlich für den Anfänger, der ja hier wie überall zunächst lernen muss, richtig zu sehen, d. h. zu verstehen, was er sieht. An einfachen Beispielen werden die wichtigsten mikroskopischen Erscheinungen erläutert, wodurch der Schüler in den Stand gesetzt wird, Unbekanntes, was er später auf dem Objektträger hat, sachgemäss zu deuten. Acht Tafeln erläutern den Text.

Das Werkchen ist daher jedem, der mikroskopische Beobachtungen anzustellen lernen will, bestens zu empfehlen. *W. O.*

Allgemeene Scheikunde voor Beginnenden door Ch. M. van Deventer. 127 S. Amsterdam, S. L. van Looy en H. Gerlings. 1893.

In der Vorrede giebt der Verf. als nächsten Zweck seiner Arbeit an, dem beginnenden Mediziner die Kenntnis der nötigsten Grundlagen der allgemeinen Chemie zu vermitteln. Demgemäss ist auf die pädagogisch zweckmässige Gestaltung des Textes grosses Gewicht gelegt, indem dieser die Hauptsachen, Gesetze und Definitionen in möglichst gedrängter und klarer Form bringt, woran sich erklärende Anmerkungen, die in kleinern Lettern gesetzt sind, schliessen.

Der Inhalt des Werkes ist mit Verständnis ausgewählt und bietet zu Ausstellungen keinen Anlass. Nur wäre zu S. 39 zu bemerken, dass das Summationsgesetz der Wärmekapazitäten nicht von Neumann herrührt, sondern von Joule. Das von ersterem aufgestellte Gesetz besagt nur, dass analog zusammengesetzte Verbindungen gleiche Molekularwärme haben; eine Beziehung zwischen dieser und der Atomwärme der Elemente ist aber von Neumann nicht ausgesprochen worden, wie denn zu einem derartigen Ausspruch in jener Zeit die Kenntnis der Atomwärmen viel zu unvollständig war. *W. O.*

Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire par Léauté. Paris, Gauthier-Villars & fils et G. Masson.

Von der mehrfach erwähnten nützlichen Sammlung liegen vier neue Bändchen vor: V. Vermand, Les moteurs a gaz et a pétrole, 176 S.; Guenez, La décoration céramique au feu de moufle, 199 S.; Sinigaglia, Accidents des chaudières und H. Laurent, Théorie des jeux de hasard.

Die Gegenstände der vier Arbeiten liegen dem Kreise der Zeitschrift zu fern, als dass zu einer eingehenderen Besprechung Veranlassung genommen werden könnte.

W. O.

Thermodynamische Betrachtungen über Molekulardruck.

Von

Dr. G. Bakker in Schiedam.

Das erste Gesetz der mechanischen Wärmetheorie giebt uns für die aufgenommene Wärme dQ, wenn ε die Energie, p der Druck und v das Volum des Stoffes bedeuten und die Wärmegrössen durch ihre äquivalenten Arbeitswerte vertreten sind:

$$dQ = d\varepsilon + p\,dv. \tag{I}$$

Das zweite Gesetz der mechanischen Wärmetheorie in ihrer mathematischen Form sagt aus, dass der Ausdruck $\frac{dQ}{T}$ ein totales Differential für jede umkehrbare Änderung ist. Nennen wir dieses Differential (die Entropiezunahme) η, so hat man deshalb $dQ = T\partial\eta$ und die Gleichung I kann man auch schreiben:

$$T d\eta = d\varepsilon + p\,dv. \tag{II}$$

Sei der Stoff durch zwei Parameter, etwa Volum und Temperatur bestimmt, so ist isothermisch $d\eta_T = \left(\frac{\partial\eta}{\partial v}\right)_T dv$ und $\partial\varepsilon_T = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_T dv$. Das giebt durch Substitution in der Gleichung (II):

$$T\left(\frac{\partial\eta}{\partial v}\right)_T dv = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_T dv + p\,dv$$

oder

$$p = T\left(\frac{\partial\eta}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_T.\text{[1]} \tag{III}$$

Denken wir uns einen Stoff, dessen Molekeln unveränderlich sind und einander anziehen, mit Kräften, nur abhängig von dem Abstand, so ist für solch einen Stoff der Molekulardruck nur eine Funktion der

[1] Durch Substitution von $\left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ erhält man die bekannte Gleichung $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p$, welche auch unmittelbar abgeleitet werden kann.

Dichte; denn der Molekulardruck ist nichts anderes als der Vektor eines Flächenintegrals über der Oberfläche des Körpers, vorstellend den „stress“ oder die Kohäsion zufolge der Molekularkräfte. Um den Begriff der Kohäsion, wie ich es mir hier vorstelle, zu erläutern, denke ich mir einen homogenen festen Stab und vernachlässige sein Gewicht. Ist der Stab nur unter dem Einfluss eines gleichmässigen Aussendruckes, so ist dieser Druck p im Gleichgewicht mit dem thermischen Druck und mit der Kohäsion. Nehmen wir für den thermischen Druck (symbolisch) dieselbe Form, welche van der Waals für ein Gas aufgestellt hat und nennen wir diese Funktion Θ. Stellen wir deshalb $\Theta = \frac{RT}{v-b}$. Nehmen wir für die Kohäsion ebenfalls die van der Waalssche Form $\frac{a}{v^2}$, so hat man:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Wirkt aber eine Zugkraft P auf die Einheit der Oberfläche, so wird die Bedingung für das Gleichgewicht $p - P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$, und ist diese Zugkraft so gross, dass man p vernachlässigen kann, so wird die Gleichung

$$P = \frac{a}{v^2} - \frac{RT}{v-b}.$$

Nimmt die Zugkraft immer zu und deshalb auch der „strain“, so nimmt der thermische Druck $\frac{RT}{v-b}$ stark ab; denn v und b sind hier von derselben Ordnung. Die Kohäsion $\frac{a}{v^2}$ nimmt auch ab, wenn die Densität abnimmt, aber nicht so rasch, und die rasche Zunahme der Zugkraft bei geringer Verminderung der Densität erkläre ich nun nicht als eine Folge der raschen Zunahme der Molekularkräfte, sondern als eine Folge der raschen Abnahme des thermischen Druckes im Verhältnis zu der minder raschen Abnahme der Kohäsion.

Bekanntlich giebt es für den Stoff unter gewissen Verhältnissen von Druck und Temperatur drei Aggregatzustände. Sind nun die Funktionen Θ und K (K = Molekulardruck) von der Beschaffenheit, dass sie für sich ändernde v und T dreimal eine bestimmte Differenz p erlangen, so wären auch die drei Aggregatzustände bei einem äusseren Druck p erklärt. Will man labile Zustände zwischen den drei typischen Zustandsformen nicht ausschliessen, so sieht man sofort die Änderung der obigen Betrachtung.

Ersetzt man den Zug an dem Stab durch einen starken Druck, wobei der Luftdruck vernachlässigt werden kann, so hat man, wenn D

diesen Druck vorstellt:

$$D = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Wächst nun die Densität, so nimmt der thermische Druck viel rascher zu als der Molekulardruck. Der Stab kann niemals zerbrechen, aber wenn die Differenz zwischen Θ und K so gross werden kann, dass sie dem Druck gleich wird, bei welchem der Stoff unter diesen Umständen flüssig ist, so wird der Stab flüssig.

Überflüssig ist zu sagen, dass diese Betrachtungen nur dienen sollen, um den Begriff über Kohäsion oder Molekulardruck zu erläutern. Man ist weit davon entfernt, für einen homogenen festen Stoff einen Ausdruck für den thermischen und für den Molekulardruck festzustellen, aber obige Betrachtungen bleiben ganz unveränderlich, wenn nur der Charakter dieser Funktionen derselbe bleibt. In jedem Falle wird das Gesetz in der Elastizitätstheorie für die „Abnahme" der „Molekularkräfte" (Molekularkraft ist hier schon die Differenz $\Theta - K$) bei abnehmender Dichte ein Fingerzeig sein für die Feststellung dieser Funktionen.

Kohäsion ist deshalb im Inneren des Stoffes, was man an der Oberfläche des Körpers Molekulardruck nennt, und mit dem thermischen Druck zusammengestellt giebt sie, was man gewöhnlich „stress" nennt. Bei Flüssigkeiten und Dämpfen ist dieser stress die Grösse p. Wie wir sahen ist für einen Stoff, wovon die Molekeln unveränderlich sind und einander anziehen, mit Kräften nur abhängig von dem Abstand, der Molekulardruck nur eine Funktion der Densität. Denken wir nun, dass der Stoff sich unter Wärmeaufnahme ausdehnt. Die Zunahme der Energie wird $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_v dT$. Ist die kinetische Energie, wie man allgemein annimmt, eine Temperaturfunktion, so ist $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv$ die Arbeit, um die Molekeln voneinander zu entfernen. In diesem Falle kann man dann die Betrachtung von van der Waals anwenden[1]), und wenn K den Molekulardruck darstellt, wird Kdv diese Arbeit. Man hat also:

$$Kdv = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv \quad \text{oder} \quad K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T.$$

In unserer Gleichung $p = T\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ stellt deshalb $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ den Molekulardruck und $T\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_v$ den thermischen Druck vor.

---

[1]) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes.

Sind aber die obigen Bedingungen für die Molekeln und Molekularkräfte nicht erfüllt, so kann man sich fragen, was man nun thermodynamisch unter Molekulardruck zu verstehen hat.

Denken wir uns erstens einen Stoff, für den der thermische Druck sich proportional der absoluten Temperatur ändert, wenn die Densität unverändert bleibt. Nennen wir Θ den thermischen Druck und K den Molekulardruck, so ist

$$p = \Theta - K \ldots \quad \text{(IV)}$$

Ist nun Θ bei konstanter Dichte proportional der absoluten Temperatur, so hat man

$$\Theta = Tf(v) \ldots, \quad \text{(V)}$$

wobei $f(v)$ eine bis jetzt thermodynamisch unbestimmbare Funktion von v darstellt.

Nun ist bekanntlich $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p$ und zufolge Gleichung (IV)

ist $$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = T\left(\frac{d\Theta}{dT}\right)_v - \Theta + \left\{K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v\right\},$$

weiter zufolge (V): $$T\left(\frac{d\Theta}{dT}\right)_v - \Theta = 0$$

und deshalb

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T = K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v \ldots \quad \text{(VI)}$$

oder $$\frac{K}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{dK}{dT}\right)_v = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$$

oder durch Integration $K = T\varphi(v) - T\int_{T_c}^{T} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT.$

T_c ist eine bestimmte, sonst willkürlich zu nehmende Temperatur. $\varphi(v)$ hängt von dieser Temperatur ab, und man könnte für $\varphi(v)$ auch schreiben $\varphi(v\,T_c)$. T_c ist also eine veränderliche Konstante. Nimmt man $T_c = \infty$, so sind die beiden Glieder bestimmte Funktionen von T und v. Schreiben wir deshalb

$$K = T\varphi(v) + T\int_{T}^{\infty} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT.$$

Die Grösse $T\int_{T}^{\infty} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$ hat einen endlichen Wert, denn $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ ist endlich oder null und $T\int_{T}^{\infty} \frac{dT}{T^2} = -T\left\{\frac{1}{\infty} - \frac{1}{T}\right\} = +1.$

Denkt man sich nun bei konstanter Densität die Temperatur immer höher und höher, so würde das erste Glied unendlich werden.

Um zu bestimmen, was von dem zweiten Glied wird für $T = \infty$, bemerken wir, das der Ausdruck von der Form $\infty \times 0$ wird. Man kann, kraft einer Regel der Differentialrechnung, deshalb auch schreiben:

$$\frac{\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT}{\frac{1}{T}} = \frac{-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T}{-\frac{1}{T^2}} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T.$$

In jedem Falle wird deshalb das letzte Glied nicht unendlich. Da nun der Molekulardruck niemals unendlich wird (vielmehr abnimmt, mit zunehmender Temperatur), ist deshalb $\varphi(v) = 0$ und der Ausdruck für den Molekulardruck wird:

$$K = T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT \cdot \qquad \text{(VII)}$$

Durch Integration der Gleichung $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p$ nach T erhält man weiter

$$p = Tf(v) - T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_v dT \ldots \qquad \text{(VIII)}$$

und für den thermischen Druck bekommt man deshalb den Ausdruck

$$\Theta = Tf(v).$$

Ist die Energie die Summe einer Volum- und Temperaturfunktion, so ist $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ eine Volumfunktion. Man kann $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ ausserhalb des Integralzeichens bringen und für K erhält man:

$$K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T \cdot T\int_T^\infty \frac{dT}{T^2} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T.$$

Durch Vergleichung der beiden Gleichungen (III) und (VIII) sieht man dann: $Tf(v) = T\left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_T$ und η ist deshalb auch eine Summe von einer Volum- und Temperaturfunktion. Ist umgekehrt η die Summe einer Volum- und Temperaturfunktion, so ist $\left(\frac{\partial \eta}{d v}\right)_T = F(v) = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ oder $p = F(v)T + \psi(v)$ und $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = \psi(v)$ oder die Energie

ist ebenfalls eine Summe von einer Volum- und Temperaturfunktion und deshalb

$$K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T.$$

Der Ausdruck für den Molekulardruck $K = T\int\limits_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$ giebt ein Mittel, um diese Grösse auf thermodynamischem Wege zu finden, wenn die Form für die Energie gegeben ist. In einem besonderen Fall habe ich in einem vorigen Stück die Form für den Molekulardruck bestimmt. Es war damals aber nicht nötig, die allgemeine Formel (VII) zu kennen. Es sei hier ausdrücklich bemerkt, dass die Formel (VII) für K an die Bedingung geknüpft ist, dass der thermische Druck sich proportional der absoluten Temperatur ändert. Hat man z. B. ein Gas, dessen Molekeln sich spalten, wie N_2O_4, so genügt der thermische Druck obiger Bedingung nicht mehr. Um in diesem Falle den Ausdruck für den Molekulardruck zu bestimmen, gehe ich von der Formel aus, welche ich für die potentielle Energie eines Gemenges zweier Flüssigkeiten gefunden habe [1]).

Wenn p_1 das Gewicht der ersten Flüssigkeit, p_2 das Gewicht der zweiten Flüssigkeit, p_1 und p_2 die Diameter der Molekeln und v das ganze Volum darstellt, so ist die potentielle Energie (bis auf eine Konstante):

$$\frac{-2\pi\psi_1(\mu_1)p_1^2 - 4\pi\psi_3\left(\frac{\mu_1+\mu_2}{2}\right)p_1p_2 - 2\pi\psi_2(\mu_2)p_2^2}{v}.$$

ψ_1, ψ_2 und ψ_3 ist die Funktion von Gauss resp. für zwei Molekeln der ersten, zwei Molekeln der zweiten und für die Wirkung von einer Molekel der ersten auf eine Molekel der anderen Flüssigkeit. Im allgemeinen sind diese Koëffizienten Temperaturfunktionen. Ist die kinetische Energie auch eine Temperaturfunktion, hat man im ganzen eine Gewichtseinheit und x von der ersten, $1-x$ von der zweiten Flüssigkeit, so wird der Ausdruck für die ganze Energie

$$\varepsilon = D - \frac{Ax^2 + Bx(1-x) + C(1-x)^2}{v}. \qquad \text{(IX)}$$

Diese Formel wenden wir nun auf ein Gemenge von N_2O_4 und NO_2 Molekeln an. Wir haben hier, wie van der Waals gezeigt hat: [2])

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{Tx}$$

[1]) „Theorie der Vloeistoffen en Dampen", S. 82. Siehe Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie **13**, 371.

[2]) Verslag. Kon. Acad. van Wetensch. (2) **15**, 1880.

und deshalb durch Integration: $p = Tf(v, x) - T\int\limits_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{Tx} dT$. Nennt man $T\int\limits_T^\infty \frac{A\,dT}{T^2} = a_1$ u. s. w., so sieht man leicht, dass man mit Hilfe von Gleichung (IX) erhält:

$$p = Tf(v, x) - \frac{a_1 x^2 + a_{12} x(1-x) + a_2(1-x)^2}{v^2}.$$

Der Ausdruck für den Molekulardruck wird deshalb

$$K = \frac{a_1 x^2 + a_{12} x(1-x) + a_2(1-x)^2}{v^2}.$$

Auf ähnliche Weise kann man auch in verwickeltem Falle von Dissociation eine Form für den Molekulardruck erhalten. Unmittelbar mit Hilfe von kinetischen Betrachtungen in solchem Falle den Ausdruck für den Molekulardruck festzustellen, wird sehr schwer. Die Form der potentiellen Energie ist aber leicht abzuleiten.

Kehren wir zurück zu einem nicht dissociierenden Gas oder Flüssigkeit.

Durch partielle Integration erhalten wir:

$$\int\limits_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT = -\int\limits_T^\infty \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T d\frac{1}{T} = \left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T\right\}_\infty^T + \int\limits_T^\infty \frac{1}{T}\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\, dT} dT =$$

$$= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T - \frac{1}{\infty}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T + \int\limits_T^\infty \frac{1}{T}\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_T dT = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T + \int\limits_T^\infty \frac{1}{T}\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_T dT =$$

$$= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T + \frac{\partial}{\partial v}\int\limits_T^\infty \frac{c_v\, dT}{T}$$

oder

$$K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T + T\frac{\partial}{\partial v}\int\limits_T^\infty \frac{c_v\, dT}{T}. \tag{X}$$

Ist die Energie eine Summe von einer Volum- und Temperaturfunktion und deshalb c_v eine Temperaturfunktion, so sieht man wiederum, dass $K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ wird.

Das Integral $\int\limits_T^\infty \frac{c_v\, dT}{T}$ hat eine einfache Bedeutung.

Wenn wir den Stoff von der Temperatur T ab bei konstanter

Densität immer mehr erhitzen, so stellt $\int\limits_T^\infty \frac{c_v\, dT}{T}$ die Entropieänderung vor.

Nennen wir diese Entropie η_1, so kann man deshalb setzen:

$$K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T + T\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial v}\right)_T.$$

Kann man für sehr hohe Temperaturen K vernachlässigen, wodurch $p = Tf(v)$ oder $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = 0$ wird, so kann man leicht zeigen, wenn ε_1 die Energie darstellt, welche der Stoff bei immer steigender Temperatur von T ab aufnimmt, dass

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v}\right)$$

ist. Denken wir uns dazu einen Cyklus längs zwei unendlich naher Isometren und längs der beiden Elemente der Isothermen T und T_∞ dazwischen. Wir haben dann:

$$\varepsilon_1 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{T=\infty} dv - (\varepsilon_1 + d\varepsilon_1) - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv = 0.$$

Nun ist $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{T=\infty} = 0$ und die beiden Isometren sind zwischen denselben Isothermen, deshalb:

$$d\varepsilon_1 = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv,$$

und die Gleichung wird:

$$\varepsilon_1 + 0 - \varepsilon_1 - \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v}\right)_T dv - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv = 0,$$

$$\text{oder } \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T.$$

Wir haben also für K

$$K = -\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v}\right)_T + T\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial v}\right)_T = -\frac{\partial(\varepsilon_1 - T\eta_1)}{\partial v_T}.$$

$\varepsilon_1 - T\eta_1$ ist die Änderung der freien Energie, wenn der Stoff[1]) von der Temperatur T ab immer mehr erhitzt wird. Stellen wir diese Funktion vor durch ψ_1, so ist also:

$$K = -\left(\frac{\partial \psi_1}{\partial v}\right)_T. \tag{XI}$$

Nennen wir die Änderung der freien Energie, um den Stoff bei einer Temperatur, wobei K vernachlässigt werden kann, zu einem Volum

[1]) bei konstanter Densität.

$v=\infty$ zu bringen, ψ_2 und ψ die totale Änderung der freien Energie, um von $T=T$ und $v=v$ zu $T=\infty$ und $v=\infty$ zu kommen, so ist:

$$\psi=\psi_1+\psi_2.$$

$-\psi$ ist bis auf eine Konstante, was man gewöhnlich die freie Energie des Stoffes nennt und deshalb $p=\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_T$, und die Zustandsgleichung wird

$$p=\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_T=\left(\frac{\partial\psi_1}{\partial v}\right)_T+\left(\frac{\partial\psi_2}{\partial v}\right)_T=\left(\frac{\partial\psi_2}{\partial v}\right)_T-K,$$

und deshalb
$$\Theta=\left(\frac{\partial\psi_2}{\partial v}\right)_T,$$

also:
$$p=\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_T,\qquad K=-\left(\frac{\partial\psi_1}{\partial v}\right)_T,\qquad \Theta=\left(\frac{\partial\psi_2}{\partial v}\right)_T.$$

Aus Gleichung (XI) folgt, wenn ϱ die Densität darstellt:

$$K=-\left(\frac{\partial\psi_1}{\partial v}\right)_T=-\frac{\partial\psi_1}{\partial\frac{1}{\varrho}}_T=\varrho^2\frac{\partial\psi_1}{\partial\varrho}_T.$$

Ist nun der Molekulardruck von der Form $K=\frac{a}{v^2}$, wobei a eine Temperaturfunktion darstellt, so hat man weiter

$$a=Kv^2=v^2\varrho^2\left(\frac{\partial\psi_1}{\partial\varrho}\right)_T=\left(\frac{\partial\psi_1}{\partial\varrho}\right)_T,\tag{XII}$$

oder die Funktion a von van der Waals ist das Differentialquotient der Grösse ψ_1 nach der Densität.

Die Grösse ψ_1 kann mit Hilfe der Grösse a leicht bestimmt werden. Die Gleichung (XII) giebt

$$\psi_1=a\varrho+f(T).\tag{XIII}$$

Für vollkommene Gase ist $\varepsilon=kT+$ konstant, wobei k die wahre spez. Wärme darstellt, und weiter ist

$$\eta=k\log T+R\log v.$$

Der Teil, welcher von T abhängt, ist für $\varepsilon-T\eta$, deshalb

$$kT-kT\log T.$$

Nun ist ψ_1 die Änderung von $\varepsilon-T\eta$ bei konstanter Densität von T bis $T=\infty$. Bis auf eine Konstante ist deshalb $-kT+kT\log T$ der Ausdruck für ψ_1 bei einem vollkommenen Gas. Lässt man nun durch Volumvergrösserung bei konstanter Temperatur den Stoff in ein vollkommenes Gas übergehen, so wird der Teil von ψ_1, welcher von der Temperatur abhängt, unverändert bleiben. Man sieht deshalb, dass der Ausdruck für ψ_1 immer ist:

$$\psi_1=a\varrho-kT+kT\log T \text{ (bis auf eine Konstante)},$$

denn durch Volumvergrösserung kann man $a\varrho$ so klein erhalten, wie man will, und (XIII) giebt $\psi_1 = f(T)$.

Noch auf folgende Weise kann man einfache Ausdrücke für den thermischen Druck und für den Molekulardruck erhalten.

Nennen wir i die innere Energie der Molekeln, als Systeme auf sich selbst betrachtet, so ist

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv = K dv + \left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T dv,$$

oder

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = K + \left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T.$$

Weiter ist $p = T\left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$, und deshalb

$$p = T\left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_T - K - \left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_T - K - \left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T =$$

$$= \frac{\partial (Q - i)}{\partial v} - K.$$

Vermindert man also die ganze Wärme um die Energie, welche die Molekeln in sich selbst besitzen, so ist der partielle Differentialquotient dieser Differenz nach v der Ausdruck für den thermischen Druck.

Ebenso finden wir aus $K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial (\varepsilon - i)}{\partial v_T}$.

Vermindert man die innere Energie um die Energie, welche die Molekeln in sich selbst haben, so ist der partielle Differentialquotient dieser Differenz nach v der Molekulardruck.

Die letzten Betrachtungen sind nicht an die Bedingung geknüpft, dass der thermische Druck sich proportional der absoluten Temperatur ändert. Man hat deshalb allgemein:

$$\Theta = \frac{\partial (Q - i)}{\partial v^T} \quad \text{und} \quad K = \frac{\partial (\varepsilon - i)}{\partial v_T}.$$

Für unveränderliche Molekeln ist $\left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T = 0$, und man hat dann

$$\Theta = T\left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v \quad \text{und} \quad K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T.$$

Über die kontinuierliche Elektrizitätsleitung durch Gase.

Von

Ferdinand Braun.

(Mit 3 Textfiguren.)

Der Aufsatz des Herrn Hemptinne „über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase", der kürzlich in dieser Zeitschrift[1]) erschienen ist, giebt mir Veranlassung zu einigen Bemerkungen.

Mit dem Vorgang der kontinuierlichen Elektrizitätsleitung durch Gase habe ich mich, teils in unmittelbarem Anschluss an meine früheren Versuche[2]) (1874), teils später gelegentlich wieder beschäftigt, aber keine Veranlassung genommen, etwas darüber zu publizieren. Meine Fragestellungen und die daran anschliessenden Versuchsanordnungen deckten sich teilweise so vollkommen mit denen des Herrn Hemptinne, dass die Resultate als Bestätigung gelegentlich auch Erweiterung der Beobachtungen des genannten Herrn von einigem Interesse sind. An einzelnen Stellen können sie Differenzen gegen die Erfahrungen anderer Experimentatoren aufhellen. Selbstverständlich erhebe ich keinen Anspruch auf Priorität, wenn meine Versuche auch zeitlich vor der Arbeit des Herrn Hemptinne liegen.

Im Winter 1886—1887 stellte ich mir die gleiche Frage, von welcher Herr Hemptinne ausgeht, ob nämlich Gase im Momente ihrer Entstehung (Verbindung) die Elektrizität zu leiten im stande seien. Die Frage war, ganz abgesehen von Spekulationen, nahegelegt durch die Thatsachen: 1. dass die Flammengase leiten, selbst noch längere Zeit nach ihrer Bildung und Rückkehr auf nahezu gewöhnliche Temperatur (Giese) und 2. dass nach anderen Angaben (entgegen denen von E. Becquerel) zum Glühen erhitzte, aber nicht durch eigene chemische

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 244.

[2]) Pogg. Ann. **154**, 481. 1875.

Aktion in den Zustand der hohen Temperatur gebrachte Gase nicht leiten sollten. (Bei Quecksilberdampf, von dem für seine Siedetemperatur das gleiche W. Thomsen und Hittorf gegen Herwig angaben, hatte ich früher schon, wie ich gelegentlich hier einfüge, in einer Muffel bei einer Temperatur von ca. 1000—1100° keine Leitung finden können.)

Die Versuchsanordnung war die folgende: Eine Leydener Flaschenbatterie war auf etwa 4000 Volt geladen; von der inneren Belegung führte ein Draht zu einer gut isolierten Elektrode, welche in das Gas eintauchte; von einer zweiten, nahe gegenüber gestellten ging ein Draht weiter zu einem Entladungselektrometer[1]); seine äussere Hülle war mit der äusseren Flaschenbelegung und der Erde verbunden. Die Kapazität des Entladungselektrometers war 17 cm = $1{\cdot}9 \,.\, 10^{-11}$ Farad; es entlud sich bei einem Potential von 150 Volt, d. h. einer Elektrizitätsmenge von 285.10^{-11} Coulomb. Rechnet man, dass eine Entladung noch mit Sicherheit erkennbar ist, wenn sie in 10 Sekunden erfolgt, so war damit noch

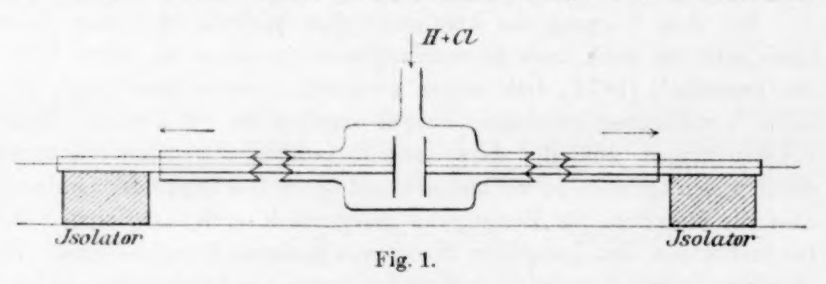


Fig. 1.

ein Strom von 28.10^{-11} Ampère nachweisbar; d. h. man hätte noch Elektrizitätsleitung gefunden, wenn der Widerstand des Gases 14.10^{12} Ohm betragen hätte (das ist ungefähr die Leitungsfähigkeit eines runden lufttrockenen Stabes aus Tannenholz von 30 m Länge und 12 mm Durchmesser).

Ich untersuchte in dieser Weise Stickoxyd und Luft, welche sich in einer Glasflache zwischen den Elektroden (Platinblechen von 6 × 3 cm) mengten. Es war keine Leitung nachweisbar. — Ebensowenig bei elektrolytischem, reinem Chlorknallgas, welches durch eine Bunsenflamme oder diffuses Tageslicht beleuchtet wurde. Nachdem Versuche, bei welchen die Elektroden in das Glas des das Gas enthaltenden Gefässes eingeschmolzen waren, auffallende, aber möglicherweise durch die mangelhafte Isolation bedingte Erscheinungen gegeben hatten (es fand sich

[1]) Die benutzten bequemen Elektrometer betr. vergl. Braun, Wied. Ann. **31**, 850. 1887; **44**, 771. 1891.

regelmässige Leitung, bis das Potential auf 2400 Volt gesunken war; dann hörte dieselbe plötzlich auf), wurden in der durch Fig. 1 erläuterten Weise einwurfsfreie Beobachtungen angestellt. Dabei war keine Spur Leitung zu finden. — Die Beobachtungen bestätigen also durchaus die negativen Ergebnisse des Herrn Hemptinne; sie erweitern sie insofern, als sie den Mangel einer Leitfähigkeit auch bei höheren Potentialen (bis 4000 Volt) erweisen (Herr Hemptinne hat nur bis 100 Volt angewendet).

Versuche, welche ich im Anschluss an meine Beobachtungen über Flammenleitung (Sommer 1874) anstellte, bezogen sich auf die Frage der Leitungsfähigkeit von Gasen im Momente ihrer Explosion.

Die Zeit des Verbrennungsvorganges (soweit ich mich noch entsinne, war dies der Grund, warum ich von einfacheren Versuchsanordnungen zu einer komplizierteren überging) sollte eliminiert werden. Daher wurde die folgende Methode benutzt: In die oben erweiterte Röhre eines Eudiometers (Fig. 2) waren eingeschmolzen zwei vertikal herabhängende

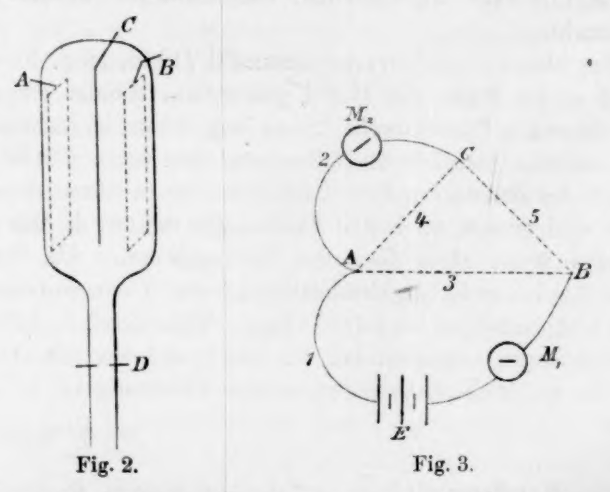


Fig. 2. Fig. 3.

gleich grosse Platinbleche A und B, ferner ein ebenso langer Platindraht C. Zwischen den Drähten D ging der Zündungsfunke über. Die Elektroden A, B, C waren in den Stromkreis geschaltet, wie die schematische Fig. 3 zeigt. E ist eine galvanische Batterie von 7 bis 20 kleinen Groveschen Elementen; M_1 und M_2 zwei ballistische Galvanometer. Man leitet eine Explosion ein und beobachtet die Ausschläge i_1 und i_2 der Galvanometer, während im Kreise 2 sich der Widerstand w_2

befindet; man wiederholt die Beobachtung, wenn der Kreis 2 den Widerstand W_2 besitzt. Die Ausschläge seien i_1' und i_2'. Setzt man der Einfachheit halber zwischen A, B und C die linearen Ströme 3, 4, 5 voraus, und sei w_5 der Widerstand der Gasstrecke CB, so wird (falls der Widerstand des Hauptkreises 1 gegen die übrigen vernachlässigt wird)

$$w_5 = \frac{i_2 - i_2'}{i_1 - i_1'} (W_2 - w_2).$$

Die Versuche wurden mit Gemengen möglichst gleicher Volumina CO und O, mit und ohne Zusatz von CO_2, gemacht; es ergab sich in mehreren Beobachtungen unzweifelhafte Leitung durch das explodierende Gemisch; an einem empfindlichen Nadelmultiplikator mit Spiegelablesung bis 20 Skalenteile. Die Versuche konnte ich damals nicht weit genug festsetzen; sie sind aber gleichfalls im Einklang mit Herrn Hemptinnes Resultaten.

Endlich habe ich im letzten Winter, ohne mich der Arbeit des Herrn J. J. Thomson zu entsinnen, Beobachtungen in der folgenden Weise gemacht.

In eine kleine Fletchersche Gasmuffel (10 cm lang, 5·5 cm hoch) ist, soweit es die Masse der Muffel gestatteten, geneigt eingesetzt ein unten geschlossenes Porzellanrohr, 20 cm lang, 3.5 cm im Lichten weit. In das Rohr tauchen, parallell der Röhrenaxe, zwei dicke Platindrähte bis in die Nähe des Bodens des Porzellanrohres. Sie berühren dasselbe nirgends; sie sind aussen, an kalten Stellen, gut isoliert. In das glühende Rohr werden verschiedene Gase etc. hineingeblasen. Als Stromquelle diente ein Leclanché, als Messinstrument ein Thomsonsches Galvanometer (1 Skalenteil ca. $= 5 \cdot 10^{-10}$ Amp.; Widerstand = 12800 S. E.). Die Beobachtungen begannen bei ca. 1000°, endeten mit etwa 1200°. Ich gebe die am Multiplikator abgelesenen Ablenkungen:

Jod	20—30 Skalenteile
CO_2	0
H_2O Dampf	0
NH_4Cl	500 und mehr
HCl mit Luft	20
NH_3 „ „	bis 50
HJ (etwas Jod enthaltend)	6
HBr	7
HgO	1·5 (?)
Untersalpetersäure (aus Stärke und NHO_3)	0
CdJ_2	400 und darüber

Die Resultate mit Jod bestätigen Herrn J. J. Thomsons Erfahrungen. Dass Herr Hemptinne keine Leitung desselben fand, lag wohl daran, dass er zu niedrige Temperaturen anwandte.

Was die Erklärung der Erscheinungen betrifft, so kann ich der von Herrn Hemptinne gegebenen vorsichtigen Beschränkung auf die Thatsachen nur zustimmen. Doch halte ich es für angezeigt, bei dieser Gelegenheit meine jetzige Stellung zu der Frage, da sie durch eine frühere Arbeit und eine Polemik mit Herwig einmal ausgesprochen war, bezüglich eines Punktes darzulegen.

Ich hatte früher eine Beziehung zwischen Flammenstrom und Unipolarität gefunden, welche sich dahin aussprach, dass der äussere Strom leichter gegen den Flammenstrom sich bewegt als mit demselben. Ich glaubte daher beide aus derselben Ursache ableiten zu müssen und stiess, wie begreiflich, auf Schwierigkeiten, wenn man nicht ganz willkürliche Annahmen zulassen wollte. Geht man aber nicht so weit, sondern begnügt sich damit, die Eigenelektrizität der Flamme als Thatsache für sich hinzunehmen, so lässt sich nicht leugnen, dass in der von Herwig gegebenen Weise eine einfache Erklärung eines Falles der Unipolarität, nämlich desjenigen, den man zwischen zwei verschieden grossen, aber sonst gleich beschaffenen Elektroden beobachtet, möglich ist. Die verschiedenen Thatsachen, welche die Herren Elster und Geitel gefunden und angeführt haben, sprechen in der That alle ungezwungen für diese Auffassung. Ich selbst habe bei Gelegenheit der im Eingang dieses Aufsatzes angeführten Versuche einige Beobachtungen angestellt, welche hierauf Bezug haben. Unter zwei vertikale Platinbleche, welche sich in einem Abstande von ein bis drei Centimeter befanden, wurde eine Spirituslampe gestellt, aber so tief darunter, dass nur der warme von der Flamme aufsteigende Luftstrom den Zwischenraum der Elektroden passierte. Die Elektroden waren zwischen die geladene Leydener Batterie und das Entladungselektrometer geschaltet. Das letztere zeigte dann einen gleichmässigen elektrischen Strom an. Wurde dagegen über die Spiritusflamme (und unterhalb der Elektroden) ein Drahtnetz gehalten, so hörte die Leitung auf[1]). Dieser Versuch ist wohl so zu deuten,

[1]) Herr Giese hat gleichfalls viel mit Drahtnetzen experimentiert. Wenn ich aber seine Versuche recht verstehe, so beziehen sich seine Beobachtungen gerade auf den Rest von Leitung, welchen die Gase nach dem Durchgang durch die Maschen des Netzes behalten.

dass die Flammengase ohne wesentliche Änderung ihrer Temperatur das Netz durchstreichen. Dagegen geben sie ihre elektrische Ladung an dasselbe ab. Demnach wäre die Eigenelektrizität derselben wesentliche Bedingung für ihre Leitfähigkeit.

Man kann aber fragen, ob Ladung mit freier Elektrizität oder nur eine Spaltung in positive und negative (ähnlich einer Ionenladung) das wesentliche sind. Die folgende Modifikation des Versuches spricht für die letztere Annahme. Wird Flamme und Metallnetz, jedes für sich, gut isoliert, so hebt trotzdem das Netz die Leitung ganz oder fast vollkommen auf. Dennoch würden die geschiedenen Elektrizitäten im Metallnetz sich nur vereinigen und eine einseitige Ladung der Flamme wäre — wenigstens zur symmetrischen Leitung — nicht erforderlich.

Ich hatte aus den früheren Versuchen mir keine Zahlenangaben notiert; um der Sache sicher zu sein, schien mir eine Wiederholung des Experimentes wünschenswert. Mit Reibungs-Elektrizität war zur Zeit schlecht experimentieren; da mir aber ein empfindliches Thomson-Galvanometer (vgl. oben) zur Verfügung stand, wiederholte ich damit die Beobachtungen und gebe im folgenden einige Zahlen. Zwei Platinbleche (8 × 6 cm resp. 8 × 7 cm) waren dachförmig gegeneinander geneigt; sie standen sich oben bis auf einige Millimeter nahe. Die sie tragenden Stative war auf Paraffinklötze gestellt; unter den Blechen brannte eine kleine, gleichfalls gut isolierte Bunsenflamme. Ein mit Siegellack isoliertes Metallnetz konnte horizontal zwischen die Flamme und die Bleche eingeschoben werden. Als Stromquelle dienten 9 kleine Grove.

Ich gebe einige Details: Kante der Bleche 7 cm über der Spitze der 5 cm hohen Flamme. Ausschlag des Multiplikators 38 Sk.; derselbe ging auf 12 zurück, wenn ein dickes Metallnetz, auf 5, als ein dünnes und feinmaschigeres eingeschoben wurde. Ob das Netz isoliert oder abgeleitet ist, macht keinen Unterschied.

Kante der Bleche 17 cm über der Flammenspitze. Der Ausschlag geht von 11 resp. 21 Sk. auf 2 resp. 1 Sk., wenn ein dünnmaschiges Drahtnetz zwischengeschoben wird.

Das Drahtnetz selber wurde nicht glühend. Dass die Erscheinung durch keine wesentliche Temperaturerniedrigung der aufsteigenden Flammengase zu erklären sei, ging aus zwei Umständen hervor: 1. zeigte ein über den Spalt der Bleche gehaltenes Thermometer (welches auf rund 150° stieg) keine sicher konstatierbare Temperaturänderung (höchstens 1° Abnahme, bisweilen aber auch Zunahme) nach Einschalten des Netzes; 2. änderte sich der Galvanometerausschlag nicht, mochte man das Netz ruhig an seinem Orte lassen, so dass es wesentlich die Tem-

peratur der Flammengase annahm oder rasch in horizontaler Richtung hin- und herbewegen.

Ein statt des Drahtnetzes eingeschaltetes dünnes Platinblech hebt die Leitung, soweit messbar, vollkommen auf.

Dieser Versuch scheint mir einen direkten Beweis der von Giese zuerst gegebenen Auffassung der Flammenleitung zu enthalten.

Dass Gase bei gewöhnlicher Temperatur durch äussere Elektrizitätszufuhr nicht elektrisiert werden können, dürfte keine Schwierigkeit sein; verlangt wird hier nur, dass Gase, falls es gelänge, sie elektrisch zu machen, ihre Elektrizität an Metalle abgeben. Dass chemische Prozesse aber die Ursache einer Elektrisierung sein können, wie wir sie fordern, müssten wir als eine Thatsache hinnehmen, die auch nicht allzu befremdlich ist. Nach den Anschauungen übrigens, auf welche ich aus der Analogie der diskontinuierlichen Elektrizitätsentladung und der Elektrolyse in freier Lösung (Stenolyse) geführt wurde und die ich an einem anderen Orte besprach, müssen Gase, welche von Funken durchsetzt werden, auch eine derartige elektrische Ladung besitzen, wie die Flammengase.

Die Ladung der letzteren möchte ich übrigens nicht schlechtweg als Ionenladung bezeichnen. Die obigen Versuche würden selbstverständlich mit einer elektrolytischen Flüssigkeit nicht gelingen.

Bezüglich des Entstehens elektrischer Ladungen infolge chemischer Prozesse darf ich bei dieser Gelegenheit vielleicht noch eine Bemerkung machen, der ich eine prinzipielle Wichtigkeit beilege. Man nimmt vielfach an, dass Moleküle, z. B. O_2, polar geladen seien, etwa $\overset{+}{O}\,\overset{-}{O}$, $\overset{+}{Cl}\,\overset{-}{Cl}$ etc. Diese Annahme führt aber zu so ausserordentlichen Schwierigkeiten wenn man sie weiter verfolgt[1], dass ich meine, sie lässt sich nicht aufrecht erhalten. Mir scheint im Gegenteil keine Möglichkeit vorhanden, die folgende, gerade entgegengesetzte Vorstellung zu umgehen: Elektrizität kann direkt entstehen, nicht bloss schon vorhandene sich scheiden. Ich meine z. B., wenn Chlor und Wasserstoff zusammenkommen, so können beide vorher je ohne alle Elektrizität gewesen sein; erst ihr Kontakt bewirkt, dass das eine positiv, das andere negativ wird; diese Elektrisierung verschwindet wieder, sobald der Kontakt aufhört. Ich

[1] Wie sollen z. B. aus einem Molekül neutralen Kupfers und zwei Molekülen neutralen Chlors, wenn man die Elektrizitäten an ihren Atomen oder Valenzstellen haftend denkt, zwei Moleküle $CuCl_2$ mit dessen Ionenladungen entstehen? Der Austausch der Elektrizitäten, welchen man dabei anzunehmen hat, scheint mir doch zu willkürlich zu sein.

sehe nicht ein (wenn Elektrisierung etwa eine Art Rotation, wie Hankel es will, oder Torsion im Molekül oder in seiner Umgebung oder etwas derartiges wäre), warum diese mechanische Änderung nicht erst im Moment des Kontaktes eintreten sollte. Dass auf ein gegebenes Quantum positiver Elektrizität eine genau gleiche Menge negativer frei werden muss, würde wohl mechanisch ähnlich dem Prinzip von actio und reactio zu deuten sein. Dass man diese Entstehung von Elektrizität doch wieder auf die Scheidung schon vorhandener zurückführen kann, wenn man durchaus will, ist selbstverständlich, so gut als man den unelektrischen Zustand eines Moleküls, wollte man die zur Fixierung der Idee angeführte Torsion gelten lassen, als Superposition einer links- und einer rechtsseitigen Torsion formulieren könnte. Was aber die hier vorgetragene Auffassung charakterisiert, wäre das, dass wir z. B. bei einem unelektrischen Molekül Chlor nicht das positive Quantum an ein bestimmtes Atom uns gebunden vorstellen sollten. Vielmehr müsste man entweder ein Oscillieren von Atom zu Atom zulassen oder, was wohl einfacher wäre und zu geringeren Schwierigkeiten führen würde, das Atom selber im Molekül als elektrisch neutral annehmen.

Tübingen, Physikalisches Institut, Oktober 1893.

Primäre oder sekundäre elektrolytische Wasserzersetzung?

Von

M. Le Blanc.

Bei meinen Versuchen über die elektromotorischen Kräfte der Polarisation war ich zu der Ansicht gekommen, dass einzelne Thatsachen sich ungezwungener aus der Annahme primärer Wasserzersetzung als der sekundärer ableiten lassen, und dass ferner keine Thatsache im Widerspruch mit dieser Annahme steht, falls letztere die von mir angegebenen Begrenzungen hat[1]). Herr Arrhenius[2]) hat sich nicht entschliessen können, mir hierin beizustimmen, und hat für die auch jetzt noch vorhandene Tauglichkeit und Brauchbarkeit der alten Ansicht eine Lanze eingelegt. Es ist mir dies ein willkommener Anlass, mich etwas eingehender als bisher über die Wasserzersetzung auszusprechen. — Ich möchte zunächst kurz noch einmal die Gründe darlegen, die mich früher zur Annahme der primären Zersetzung geführt haben, sodann auf die Einwände von Herrn Arrhenius eingehen und schliesslich einige Folgerungen ziehen, die sich aus der Annahme der einen oder der andern Hypothese für die Auffassung gewöhnlicher chemischer Reaktionen ergeben.

Ich hatte bei Beginn meiner Arbeit, vor 3 Jahren, vollkommen auf dem Boden der sekundären Wasserzersetzung stehend, den Plan gefasst, den Punkt der sichtbar werdenden Zersetzung verschiedener Säuren und Basen in wässriger Lösung zu bestimmen. Die Höhe der zur Ausscheidung nötigen elektromotorischen Kraft muss additiv vom positiven und vom negativen Ion abhängen, und da bei den beiden Körperklassen je das positive bezüglich negative Jon dasselbe ist, so glaubte ich bei gleicher physikalischer Beschaffenheit der Elektroden verschiedene Zersetzungspunkte für die Säuren und die Basen, je nach der Art des ungleichen Ions, erhalten zu müssen. Leite ich nämlich einen ganz schwachen Strom durch die Lösung, so werden die positiven Ionen an die eine, die negativen Ionen an die andere Elektrode gedrängt, und

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 313. 1891. [2]) Diese Zeitschr. 11, 805. 1893.

ein minimaler Teil wird die Elektrizität verlieren und sich an der Oberfläche der Elektrode ablagern, die $\overset{+}{H}$-Ionen z. B. werden in Wasserstoffgas übergehen — Herr Arrhenius (l. c.) hat diesen Vorgang anschaulich geschildert. Mit steigender elektromotorischer Kraft des polarisierenden Stromes vermehrt sich die Konzentration der an den Elektroden abgelagerten Schicht, bis schliesslich die Konzentration das unter den jeweiligen Verhältnissen mögliche Maximum erreicht hat. Dieser Punkt wird dann der Punkt der wahrnehmbaren Zersetzung sein. Bei Stoffen, die in Wasser fast unlöslich sind, wie z. B. den Metallen, wird dieser Punkt demgemäss sehr scharf, bei andern weniger scharf zu erkennen sein, ganz den Thatsachen entsprechend.

Die Störungen, die durch Diffusion etc. verursacht werden, sind im allgemeinen nicht gross genug, um die Auffindung dieses Punktes unmöglich zu machen. Bei den Stoffen, die in derartiger Konzentration vorhanden, sofort auf das nicht dissociierte Wasser — denn bei diesen Betrachtungen kommt (nach meiner damaligen und Herrn Arrhenius jetzigen Ansicht) das Wasser praktisch nur als Nichtelektrolyt in Betracht — zu wirken im stande sind, wird der Punkt der sichtbaren Zersetzung bei der elektromotorischen Kraft eintreten, bei der die Konzentration der an den Elektroden abgelagerten, von Elektrizität befreiten Masse so gross ist, dass, wenn wir die positive Elektrode betrachten, an der aus dem Wasser Sauerstoff entwickelt wird, mit Sauerstoff möglichst gesättigtes Wasser gerade zersetzt werden kann. Denn von der gelösten Sauerstoffmenge ist natürlich an dieser Elektrode die Zersetzbarkeit des Wassers abhängig. Von allen den Körpern, die sich so verhalten, d. h. mit grosser Reaktionsgeschwindigkeit auf Wasser einzuwirken im stande sind, war anzunehmen, dass sie den gleichen Zersetzungspunkt zeigen werden, da ja die angewandte elektrische Energie unter diesen Umständen wesentlich nur die zur Zersetzung des Wassers bei den stets gleichbleibenden Verhältnissen (gleiche Elektroden etc.) nötige Arbeit vorstellt.

Bei den Säuren aber, deren ausgeschiedene Bestandteile auf das Wasser nicht oder nur langsam einzuwirken vermögen, müsste der Zersetzungspunkt viel höher liegen und von der Natur des Bestandteils abhängig sein. Nun zeigte es sich aber, dass zu letzter Kategorie (II.) keine Säure gehört, sondern sämtliche zur ersten (I.); die Säuren zeigten den gleichen maximalen Zersetzungspunkt. Mir schien es nun vom chemischen Standpunkt äusserst gezwungen, anzunehmen, dass die verschiedenen organischen Radikale, z. B. C_6H_5COO oder CH_3COO,

so plötzlich auf das Wasser wirken sollten. Und dass diese Wirkung sehr schnell vor sich gehen müsse, dafür sprechen die Angaben anderer Forscher, nach denen bei der Elektrolyse verdünnter Essigsäure oder Benzoësäure selbst bei ziemlich starken Strömen reiner Sauerstoff entwickelt wird; ich hatte mit Sicherheit auf einen Zerfall in Kohlenwasserstoff und Kohlensäure und Entwicklung derselben, statt auf Zersetzung des Wassers gerechnet.

Bei den Basen zeigten sich ganz analoge Verhältnisse: sämtliche zeigten den gleichen Zersetzungspunkt, der mit dem maximalen der Säuren zusammenfiel. Hier sollten wieder alle positiven Bestandteile nach Verlust der Elektrizität auf das Wasser schnell reagieren, z. B NH_4 sollte Wasserstoff aus dem Wasser entwickeln. Damit stand gar nicht im Einklang eine andere Beobachtung über die Unbeständigkeit der NH_4-Gruppe. Ammoniumamalgam, in dem die NH_4-Gruppe als bestehend angenommen werden muss, fällt, in eine Silbernitratlösung gebracht, nicht metallisches Silber, wozu eine viel geringere Arbeitsleistung nötig wäre, es zerfällt direkt in Ammoniak und Wasserstoff[1])

---

[1]) Zusatz bei der Korrektur. — Inzwischen ist eine theoretische Abhandlung von Herrn O. Wiedeburg „Über die Gesetze der galvanischen Polarisation und der Elektrolyse". Leipzig 1893, Habilitationsschrift, erschienen. Ich finde hier einige Bemerkungen über die von mir bestimmten „Zersetzungspunkte" sowie über den von mir gebrauchten Ausdruck „Haftintensität". Bezug genommen ist nur auf meine erste Arbeit, die elektromotorischen Kräfte der Polarisation, bei der mich eine eingehende theoretische Erörterung dieser Fragen weniger interessierte. — Nach dem, was oben gesagt ist, dürfte jetzt wohl klar sein, was ich unter „Zersetzungspunkt" verstehe. Über „Haftintensität" habe ich mich am Schluss meiner kürzlich erschienenen zweiten Arbeit über die elektromotorischen Kräfte (Diese Zeitschr. **12**, 333) dahin geäussert, dass sie die gleiche, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen versehene Grösse bezeichnet, die Nernst die elektrolytische Lösungstension genannt hat.

Ich muss hierzu bemerken, dass ich, wie ich nachträglich sehe, dem Begriff Lösungstension eine etwas andere Bedeutung untergelegt habe als Nernst selbst. Ich nehme deshalb diese Definition zurück und setze folgende an ihre Stelle: Unter Haftintensität verstehe ich diejenige elektromotorische Kraft, die nötig ist, um das Ion aus dem Ionenzustand in den neutralen überzuführen. Wirkungen von Oxydationsmitteln und dergleichen sollen hierbei ausgeschlossen sein. Ist die elektromotorische Kraft, die beim umkehrbaren Übergang aus dem neutralen in den Ionenzustand zu stande kommt $= \pi = \frac{RT}{n_e} \log \frac{P}{p}$, wo P die Lösungstension des neutralen Stoffes und p den osmotischen Druck der Ionen bedeuten, so ist die Haftintensität der Ionen $= -\pi$. Haben wir z. B. eine umkehrbare Wasserstoffelektrode in einer Säurelösung, so ist P abhängig von der Konzentration d. i. dem Druck des an der Elektrode vorhandenen neutralen Wasserstoffs. Daraus ist er-

Diese eben dargelegten Beobachtungen, die sich mir nicht mit der Annahme sekundärer Wasserzersetzung in Übereinstimmung bringen liessen, veranlassten mich, die Annahme primärer Wasserzersetzung zu erwägen, nach der das Wasser als Elektrolyt an der Zersetzung teil hat. $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{OH}$-Ionen sind neben den Ionen gelöster Stoffe noch vorhanden, und es werden nur die Ionen ausgeschieden werden, die ihre Elektrizität unter den vorhandenen Umständen am leichtesten abgeben. Diese Anschauung liess die Existenz desselben maximalen Zersetzungspunktes — Ausscheidung von $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{OH}$-Ionen — für Säuren und Basen sofort notwendig erscheinen und stand auch sonst, soweit ich damals sah, mit allen Thatsachen in Einklang. Dass auch bei Metallsalzlösungen, etwa einem Gemisch von Silber- und Kupferlösung, die Ausscheidung des Silbers nur als primär zu betrachten ist, bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung; solange Silberionen in genügender Menge an der Elektrode vorhanden sind, kommt das schwerer ausscheidbare *Cu*-Ion überhaupt gar nicht zur sichtbaren Ausscheidung.

Betrachten wir nun die Einwände, die Herr Arrhenius gegen die primäre Wasserzersetzung macht. Es wird zunächst gesagt, „dass die konsequente Ausführung meiner Ansichten zur Annahme führt, dass der Dissociationsgrad des Wassers durch Zusatz von Elektrolyten vergrössert wird.“ Reines Wasser leitet nur sehr wenig, sowie aber ein Elektrolyt gelöst ist, kann Wasser primär zersetzt werden. Ich hatte mich damals geäussert: „Ob nun die Ionenzahl des Wassers selbst (durch Auflösen des Elektrolyts) oder nur die Fähigkeit zur Ionenspaltung vermehrt

---

sichtlich, dass auch die Haftintensität abhängig ist von der Konzentration des neutralen Stoffes, ausserdem aber noch von der Konzentration der Ionen. Die Haftintensität aller gleichartigen in derselben Lösung befindlichen Ionen ist aber stets gleich. Sie kann sich wohl ändern, indem durch Überführung von Ionen in den neutralen Zustand einmal p verringert, sodann P vermehrt wird, ändert sich jedoch für alle Ionen gleichmässig. Für die entgegengesetzte Meinung des Herrn Wiedeburg, wonach die einzelnen Ionen sich in verschiedenen Energiezuständen befinden sollen, habe ich keine Anhaltspunkte finden können.

Bei dem von mir bestimmten sichtbaren Zersetzungspunkt haben die gleichartigen Ionen eine ganz bestimmte Haftintensität, weil die Konzentration des neutralen Bestandteils jetzt konstant geworden ist und die Verminderung der Ionenzahl durch Zersetzung praktisch nicht in Betracht kommt. Für mich war es bei meiner ersten Arbeit nur von Wichtigkeit, die zur sichtbaren, Zersetzung der verschiedenen Elektrolyte unter möglichst gleichartigen Bedingungen nötige elektromotorische Kraft kennen zu lernen, aus deren Kenntnisnahme ich dann verschiedene Schlüsse ziehen konnte.

wird, bleibt für unsern Fall gleichgültig." Ich hatte mich damals über diese Frage nicht näher geäussert, konnte es auch nicht gut, da der Beweis noch nicht geliefert war, dass nach Lösen eines Salzes das Produkt der Ionen des Wassers konstant bleibt. Dieser Beweis ist nun inzwischen geliefert worden, und es liegt mir nun ob, zu erklären, in welcher Weise durch Auflösen eines Elektrolyts die Fähigkeit des Wassers zur Ionenspaltung vermehrt werden kann.

Die Anzahl von $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{OH}$-Ionen im Wasser ist sehr gering. Habe ich reines Wasser und leite ich einen Strom hindurch, so wird ein Teil der $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$ an den beiden Elektroden dazu verbraucht werden, um die elektrischen Doppelschichten zu bilden, und es werden nur die $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{OH}$-Ionen ausgeschieden werden, die durch Wanderung neu hinzukommen. Da diese Anzahl nur sehr gering ist, ist Leitung und Zersetzung auch sehr gering. Anders aber, wenn ein Elektrolyt gelöst ist, an dessen Ionen die Elektrizität fester haftet als an den Ionen des Wassers. Die nötigen Ionen zur Bildung der Doppelschicht liefert jetzt der Elektrolyt, und es können die an der Elektrode vorhandenen $\overset{+}{H}$- oder $\overset{-}{OH}$-Ionen ihre Elektrizität abgeben. Dadurch entsteht aber eine Konzentrationsverminderung der betreffenden Ionen an der Elektrode gegenüber dem normalen Zustand des Wassers[1]), und es werden sich desshalb neue Ionen bilden. Je grösser die angewandte elektromotorische Kraft, desto grösser kann die Konzentrationsverminderung von $\overset{+}{H}$ resp. $\overset{-}{OH}$ an der Elektrode werden, und desto grösser ist dann auch die Neubildungsgeschwindigkeit. Falls die zur Verwendung stehende Potentialdifferenz nicht hinreicht, die Ionen des gelösten Elektrolyten der Elektrizität zu berauben, kann natürlich allein das Wasser zersetzt werden; ist sie jedoch grösser, so kommt es auf die Stromdichtigkeit und auf die Neubildungsgeschwindigkeit der Wasserionen an, ob nur Wasser allein oder auch das gelöste Salz zersetzt wird.

Bei reinem Wasser verhindert also der, sozusagen, eiserne Bestandteil von $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{OH}$-Ionen, der zur Bildung der Doppelschichten gebraucht wird, dass an den Elektroden eine (ausser bei sehr hohen Spannungen) merkbare Konzentrationsverminderung des betreffenden Ions eintreten kann, bei Gegenwart eines gelösten Elektrolyten kann dieser die

---

[1]) S. auch Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. (2. Aufl.), Elektrochemie II, 997.

Ionen für die Doppelschicht liefern und ermöglicht so eine Konzentrationsverminderung und Neubildung der $\overset{+}{H}$- und $O\overset{-}{H}$-Ionen.

Als weiteren Einwand führt Herr Arrhenius einen experimentellen Versuch an, dessen wesentlicher Inhalt folgender ist: Die Lösung eines Alkalisalzes befindet sich zwischen einer Quecksilber- und einer Platinelektrode, und durch die Lösung wird ein Strom von einigen hintereinander geschalteten Leclanchéelementen geschickt, derart, dass das Quecksilber negative Elektrode ist. In den ersten Augenblicken nach Stromschluss wird keine Wasserstoffentwicklung beobachtet, sie tritt erst nach einiger Zeit ein. Unterbricht man jedoch in den ersten Augenblicken den Strom wieder, so stellt sich Wasserstoffentwicklung ein, die besonders lebhaft zum Vorschein kommt, wenn ein Platindraht in das Quecksilber gesteckt wird.

Dass in der ersten Zeit nach Stromschluss kein Wasserstoff entwickelt wird, könnte man nach der primären Auffassung so erklären, dass die $\overset{+}{K}$-Ionen leichter ihre Elektrizität an das Quecksilber verlieren als die $\overset{+}{H}$-Ionen, doch scheint damit in Widerspruch die Beobachtung zu stehen, dass nach Unterbrechung des Stromes das im Quecksilber vorhandene ausgeschiedene Kalium Wasserstoff zu entwickeln vermag.

Ich habe in einer vor kurzem fertig gestellten Arbeit[1]) häufig zu erfahren Gelegenheit gehabt, einen wie grossen Einfluss die Art und die Oberfläche der Elektroden für die Elektrolyse hat. So scheidet sich je nach der Elektrode Zink oder reiner Wasserstoff bei der Elektrolyse von Zinksalzen aus. Gestattet die Elektrode die Bildung übersättigter Wasserstofflösungen, so ist zur sichtbaren Ausscheidung der Wasserstoffionen eine höhere Potentialdifferenz erforderlich als unter normalen Umständen. Dies ist zur Erklärung obiger Beobachtungen zu beachten. Wir haben es bei dem Versuch während des Stromschlusses und nach Öffnung mit verschiedenartigen Elektroden zu thun, denn die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegenüber einer Lösung ist ja in freiem Zustande und unter Einfluss eines elektrischen Stromes ganz verschieden. Wird ein Strom durch obige Versuchsanordnung geschickt, so ist es doch denkbar, dass die Oberflächenspannung sich in der Weise ändert, dass die Entwicklung von Wasserstoff erschwert wird und nun Kaliumionen leichter ihre Elektrizität abgeben können; unterbreche ich jedoch den Strom, so geht bei der nun vorhandenen Oberflächenspannung die Wasserstoffentwicklung leichter vor sich, und so kommt es, dass jetzt das im Quecksilber befindliche Kalium Wasserstoff austreiben kann.

[1]) Diese Zeitschr. 12, 333. 1893.

An einem dünnen Platindraht geht die Entwicklung von Wasserstoffbläschen natürlich noch leichter von statten als an der glatten Quecksilberoberfläche, daher die bei Einführung eines Platindrahtes lebhafter werdende Gasentwicklung. Ich möchte noch eine Beobachtung erwähnen, die ich häufig gemacht habe. Befindet sich auf der Kuppe eines Quecksilbermeniskus (bei obiger Versuchsanordnung) ein Wasserstoffbläschen, und leite ich dann den Strom hindurch, so wird dieses von der Kuppe herabgeschleudert und zwischen die Glaswandung und das Quecksilber nach unten gepresst. Das Durchleiten des Stromes verhindert also auch die Entwicklung schon gebildeten Wasserstoffgases und entzieht dies leicht den Blicken eines Beobachters, der vorzüglich die glatte Fläche des Meniskus im Auge hat.

Die Thatsache also, dass bei Beginn der Elektrolyse zum Teil oder fast ausschliesslich Kalium ausgeschieden wird und nach Stromunterbrechung dieses wieder das Wasser zersetzt, kann als kein Beweis gegen meine Anschauung gelten. Ich habe als möglichen Grund für die anfänglich nicht bemerkbare Wasserstoffentwicklung und für die nach Stromunterbrechung eintretende die Änderung der Quecksilberoberfläche angegeben. Herr Arrhenius hat aber keinen Grund dafür angegeben, weswegen bei seiner Anschauung das ausgeschiedene Kalium in den ersten Augenblicken während des Stromschlusses nicht sekundär auf das Wasser zu wirken im stande ist, sondern erst nach Unterbrechung des Stromes. Wenn er das erklären will, muss er auch eine Annahme machen, vielleicht dieselbe, die ich soeben gemacht habe. Nun, das alles zeigt wohl zur Genüge, dass sein Versuch über die Frage, ob primär oder sekundär, kein Licht zu verbreiten vermag.

Weiterhin ist Herr Arrhenius der Meinung, dass die gleichen Zersetzungspunkte für die Alkalisalze, resp. die Säuren und die Basen nach den herrschenden Ansichten zu erwarten waren und führt dies näher aus unter der Voraussetzung, dass die Säuren resp. Basenradikale schnell auf das Wasser reagieren können d. h. unter der Voraussetzung, dass wir es nur mit Stoffen zu thun haben, die zu Kategorie (I) gehören. Nehme ich diese Voraussetzung als gegeben an, so stimme ich vollkommen mit Herrn Arrhenius überein, aber gerade die Zulässigkeit dieser Voraussetzung ist es, die mir, wie ich früher ausgeführt habe, Bedenken erregte.

Weitere Gründe von Belang sind, soviel ich sehen kann, gegen meine Anschauung nicht vorgebracht worden. Dass manche Erscheinungen sich auch sekundär aufgefasst befriedigend erklären lassen, habe ich nie geleugnet.

Es erübrigt noch auf einige Folgerungen der beiderseitigen Darstellungen hinzuweisen. Für Herrn Arrhenius kommt das Wasser stets als Nichtelektrolyt in Betracht, die geringe Menge $\overset{+}{H}$- und $O\overset{-}{H}$-Ionen glaubt er ganz aus dem Spiel lassen zu können. So lässt er die ausgeschiedenen Radikale auch stets mit dem nichtdissociierten Wasser in Reaktion treten, etwa

$$CH_3COO + \tfrac{1}{2}H_2O = CH_3\overset{-}{C}OO + \overset{+}{H} + \tfrac{1}{4}O_2.$$

Und wohlgemerkt, alle diese Reaktionen müssen mit beträchtlicher Geschwindigkeit vor sich gehen, da wir sonst Stoffe von Kategorie (II) vor uns hätten mit andern Zersetzungspunkten, was der Erfahrung widerspricht, und sonst nicht reiner Sauerstoff an der Anode entwickelt werden könnte, der ja bei ziemlich starken Strömen noch vorhanden ist. Bisher haben aber doch gerade die Anhänger der Dissociationstheorie als Kriterium einer schnell verlaufenden Reaktion das Vorhandensein von Ionen aufgefasst. Weswegen giebt Natronlauge mit Eisenchlorid sofort einen Niederschlag von Eisenhydroxyd und mit Ferrocyankalium überhaupt keinen? Weil im ersten Fall $\overset{+++}{Fe}$-Ionen vorhanden sind, im zweiten nicht. Nach Herrn Arrhenius ist dies keine Erklärung, denn auch ohne Ionen gehen Reaktionen in einer grossen Anzahl von Fällen unter gewöhnlichen Verhältnissen (d. h. ohne Zuführung von Wärme etc.) schnell vor sich. Und weshalb reagiert Kalium auf Wasser, nicht jedoch auf Paraffinöl? In Wasser sind genügend $\overset{+}{H}$-Ionen, die es austreiben kann, in Paraffinöl so gut wie keine vorhanden. Kommen die Ionen nicht ins Spiel, so ist keine ersichtliche Erklärung für die Verschiedenheit des Verhaltens vorhanden. Eignen wir uns die Auffassung von Herrn Arrhenius über die Elektrolyse an, so erheben wir zur Regel, dass Reaktionen unter gewöhnlichen Verhältnissen ohne das Vorhandensein von Ionen schnell vor sich gehen können, und verdunkeln damit das Licht, das gerade die von Herrn Arrhenius selbst aufgestellte Dissociationstheorie auf chemische Vorgänge geworfen hat.

Herr Freudenberg[1]) hat schon darauf hingewiesen, dass Gold, Silber, Quecksilber und Kadmium aus ihren Lösungen in überschüssigem Cyankalium leicht, Kupfer, Platin, Arsen, Kobalt, Nickel, Eisen, Zink dagegen kaum abscheidbar sind, und betont, dass die alte Anschauung von einer sekundären Fällung der Metalle dies nicht zu erklären vermag. Ganz analog wie das ausgeschiedene Kalium auf das nicht dissociierte Wasser wirkt und gasförmigen Wasserstoff austreibt, so sollte auch hier das aus-

[1]) Diese Zeitschr. 12, 97.

geschiedene Kalium auf die Metallverbindung einwirken und aus dieser das nicht als Ion vorhandene Metall fällen[1]). Es ist nun nicht ersichtlich, weswegen z. B. das weit „positivere“ Kadmium gefällt und Platin nicht gefällt wird. Oder wäre es vielleicht möglich, dass im letzteren Falle doch Platin gefällt würde, sich dieses aber im überschüssigen Cyankalium wieder auflöste? Zur Prüfung dieser Frage habe ich selbst Versuche angestellt. Ich habe auf einem gewogenen Platinblech aus einer chlorplatinwasserstoffsauren Lösung Platin elektrolytisch niedergeschlagen, das Platinblech mit Wasser und Alkohol abgespült, getrocknet und gewogen. Darauf habe ich es 16 Stunden lang in eine etwa 10 % Cyankaliumlösung hängen lassen, abgespült, getrocknet und wieder gewogen. Es ergab sich folgendes:

Gewicht des Platinblechs vor dem Platinieren	3·0123	
„ „ „ nach „ „	3·0460	Diff. = 0·0000
„ „ „ nach Hängen in Cyankaliumlösung	3·0460	

Eine wägbare Menge hat sich nicht aufgelöst. Noch einen andern Versuch habe ich gemacht, um auch den etwaigen Einwand zu entkräftigen, dass durch das Trocknen vielleicht der Zustand des elektrolytisch gefällten Platins verändert worden wäre und es dadurch seine Löslichkeit in Cyankalium verloren hätte. Ich habe ein gewogenes Platinblech 5′ lang als negative Elektrode in eine chlorplatinwasserstoffsaure Lösung gebracht und die Menge des elektrolytisch niedergeschlagenen Platins bestimmt. Sodann habe ich auf dieselbe ausgeglühte und von neuem gewogene Elektrode wiederum den gleichen Strom unter sonst möglichst gleichen Verhältnissen wirken lassen. Die Menge des elektrolytisch niedergeschlagenen Platins wird in beiden Fällen nicht sehr verschieden sein, und ich weiss ungefähr, wie viel Platinschwarz ich auf dem Platinblech habe. Das Platinblech wurde nun mit destilliertem Wasser abgespült, in die Cyankaliumlösung gehängt und nach 40 Stunden herausgenommen, getrocknet und gewogen. Nachstehende Zahlen wurden gefunden:

I.

Gewicht des Platinblechs vor dem Platinieren	3·0730
„ „ „ nach „ „	3·0789
Gewicht des Platinschwarz	= 0·0059.

II.

Gewicht des Platinblechs vor dem Platinieren	3·0343
„ „ „ nach vierzigstündigem Hängen in Cyankaliumlösung	3·0416
Gewicht des Platinschwarz	= 0·0073

[1]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.), Elektrochemie II, 759.

Das elektrolytisch gefällte Platin erweist sich als praktisch unlöslich in Cyankalium und kann demnach auch nicht sekundär durch Kalium aus Cyankaliumlösung gefällt sein. Nach meiner Anschauung werden ebenso wie der Wasserstoff aus dem Wasser, so diese Metalle primär ausgeschieden. In den Gold-, Silber-, Quecksilber- und Kadmiumlösungen ist die Anzahl der vorhandenen Metallionen noch nicht so gering, dass ihre Ausscheidung schwieriger erfolgt als die Ausscheidung des Wasserstoffs, deshalb werden die vorhandenen Metallionen an der Elektrode ihrer Elektrizität beraubt, durch die entstehende Konzentrationsverminderung Neubildung veranlasst etc. Die zweite Gruppe dagegen bildet mit Cyankalium Doppelsalze, die den komplexen Salzen sehr nahe stehen, d. h. nur wenig in ihre Bestandteile gespalten sind und demgemäss nur wenig Metallionen besitzen, zu deren Ausscheidung dann eine höhere elektromotorische Kraft nötig ist[1]). Ich sehe nichts, was mit dieser Anschauung in Widerspruch stünde.

Ich möchte nochmals den Inhalt der beiden sich gegenüberstehenden Meinungen im Zusammenhange wiedergeben. Die eine lässt das primär ausgeschieden werden, was durch Stromleitung an die Elektrode geführt wird, und die ausgeschiedenen Bestandteile dann sekundär auf das Wasser oder andere Stoffe einwirken; die andere sagt: Stromleitung und Ausscheidung an der Elektrode stehen nicht in dem engen Zusammenhang, an der Stromleitung beteiligen sich sämtliche vorhandene Ionen, an der Elektrode werden jedoch stets die Ionen zuerst ausgeschieden, zu deren Ausscheidung die geringste Arbeitsleistung erforderlich ist, und so kann es kommen, dass z. B. Wasser, das an der Stromleitung kaum einen messbaren Anteil hat, bei der Zersetzung an den Elektroden eine Hauptrolle spielt. Der Annahme sekundärer Reaktionen bedarf es im allgemeinen im zweiten Falle nicht.

Herr Arrhenius ist auch der Meinung, dass die alte Auffassung vor meiner den Vorzug der Einfachheit hat; ich kann da nicht beistimmen. Wunderbar ist dies nicht weiter, dass jedem die Anschauung, in die er sich hineingedacht hat, am einfachsten erscheint. Betrachten wir doch aber einmal folgenden Fall. Wir elektrolysieren mit nicht zu starkem Strom ein ziemlich konzentriertes Gemisch von Kalium-, Zink-, Kupfer- und Silbersalzen in wässriger Lösung zwischen Platinelektroden. Durch Leitung kommen an die negative Elektrode gleichzeitig $\overset{+}{K}$-, $\overset{++}{Zn}$-, $\overset{++}{Cu}$- und $\overset{+}{Ag}$-Ionen. Das experimentelle Resultat ist, dass zuerst nur

[1]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.), Elektrochemie II, 879 ff.

metallisches Siber ausgeschieden wird, nach einiger Zeit beginnt, wenn die Anzahl der vorhandenen Silberionen für die Stromdichte nicht mehr genügt, auch die Ausscheidung des Kupfers, dann die des Zinks und schliesslich die des Wasserstoffs. Ist hier nicht der denkbar einfachste Ausdruck für das Versuchsergebnis durch den Satz gegeben: Zuerst kommen (primär) die Ionen zur Ausscheidung, die ihre Elektrizität am leichtesten abgeben, die andern müssen sich gedulden, bis nach Entfernung ersterer die Reihe an sie kommt? Der Vorgang vollzieht sich glatt und übersichtlich. Und wie ist es nach der andern Auffassung? Da werden Kalium, Zink, Kupfer und Silber gleichzeitig ausgeschieden, das Kalium kann nun aus dem Wasser Wasserstoff, sowie aus dem Zinksalz Zink, aus dem Kupfersalz Kupfer, aus dem Silbersalz Silber fällen, (denn man kann nicht gut annehmen, dass sich stets unmittelbar neben dem Kalium ein zum Ausfallen bereites Silberteilchen vorfinden wird, sondern das Kalium wird das zufällig vorhandene beliebige Metallteilchen ausfällen müssen) der Wasserstoff wieder kann aus dem Zinksalz Zink, aus dem Kupfersalz Kupfer, aus dem Silbersalz Silber fällen, das Zink weiter aus dem Kupfersalz Kupfer und aus dem Silbersalz Silber und endlich das Kupfer muss aus dem Silbersalz Silber fällen! Es ist diese Auffassung des Vorgangs doch gewiss nicht als einfach zu bezeichnen, und wozu nur die Annahme aller dieser sekundären Reaktionen, die niemand beobachtet hat, wo man doch ohne sie auskommen kann.

Mir ist eine Hypothese kein Axiom. Gleichwie ein Kleid, das einem Kinde noch so vortrefflich passt, diesem nach einiger Zeit zu eng wird und die Gestalt nicht mehr deckt, so muss auch jede Hypothese, wenn neue und immer neue Thatsachen bekannt werden, durch eine frische ersetzt werden. Bei dem heutigen Stande der Wissenschaft halte ich meine Einkleidung der soeben besprochenen Thatsachen für passender als die alte[1]).

[1]) Herr Arrhenius hat am Schlusse seiner Abhandlung (l. c.) eine Berechnung ausgeführt, um die Grösse der in gewöhnlichem Wasser vorhandenen Knallgasmenge zu bestimmen. Er legt dabei meine frühere Beobachtung zu Grunde, dass zur sichtbaren Zersetzung des Wassers unter Atmosphärendruck 1·67 Volt erforderlich sind. Neuerdings habe ich nun zeigen können (l. c.), dass unter besonders gewählten Umständen Bildung und Zersetzung des Wassers ein umkehrbarer Vorgang ist. Schon bei 1·07 Volt (um einige Hundertstel Volt unsicher) tritt dann Zersetzung ein. Darnach stellt sich die in einem Liter Wasser bei 20° vorhandene Menge Knallgas zu $0·28·10^{-27}$ Grammolekel pro Liter.

Leipzig, physik.-chem. Laboratorium, Anfang November 1893.

Über die Wärmeausdehnung und Kompressibilität von Lösungen.

Von

G. Tammann.

(Mit 2 Textfiguren.)

Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich die thermodynamischen Oberflächen von Lösungen zu der ihres Lösungsmittels verhalten. Denkt man sich drei aufeinander senkrecht stehende Axen, auf denen Volumen, Druck und Temperatur des Lösungsmittels, sowie die der Lösungen abgetragen werden, so erhält man eine Schar thermodynamischer Oberflächen des Lösungsmittels und seiner Lösungen. Zum Nullpunkt der p-Axe nehmen wir den Druck einer Atmosphäre, als den der t-Axe die Temperatur 0°. Die diesen Koordinaten entsprechenden Volumina des Lösungsmittels und seiner Lösungen verschiedener Konzentration setzen wir als Einheit.

Die Schnitte senkrecht auf der Druckaxe, die Isobaren, geben die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur bei konstantem Druck, die Schnitte senkrecht auf der Temperaturaxe stellen die Isothermen, oder die Beziehung zwischen Druck und Volumen bei konstanter Temperatur dar, und schliesslich erhält man durch Schnitte senkrecht der Volumenaxe die isometrischen Kurven, oder die Beziehung von Temperatur und Druck bei konstantem Volumen.

Um einen Einblick in die Lage der thermodynamischen Oberflächen des Lösungsmittels zur Lage der Oberflächen der Lösungen zu erhalten, wollen wir die verschiedenen Schnitte dieser Oberflächen, die Isobaren und Isothermen des Lösungsmittels mit denen der Lösungen vergleichen.

Das Resultat dieses Vergleiches ist ein bemerkenswert einfaches. Die thermodynamische Oberfläche der Lösung fällt mit der des Lösungsmittels zusammen, wenn man als Ausgangspunkt der Druckzählung für die Oberfläche der Lösung nicht den Nullpunkt des Koordinatensystems, sondern einen höheren Druck ΔK wählt.

Würde man also an einer Lösung eine Zugkraft gleich $(\Delta K - 1)$ Atmosphären wirken lassen, so würde sich das Volumen der Lösung bei Änderung von Druck und Temperatur so verhalten wie das Lösungs-

mittel unter dem äusseren Druck einer Atmosphäre. Der Druck ΔK giebt an, um wieviel der Binnendruck der Lösung grösser ist als der des Lösungsmittels.

ΔK wächst anfangs proportional der Konzentration, erreicht ein Maximum und nimmt schliesslich, für den Fall, dass beide Stoffe sich in allen Verhältnissen mischen, bis zum Wert Null ab.

Das einfache Gesetz, welches die thermodynamischen Oberflächen der Lösungen und des Lösungsmittels verbindet, stellt aber nur einen idealen Fall vor, von dem sich die Wirklichkeit in vielen Fällen um so mehr entfernt, je weiter sich die betreffenden Zustandspunkte vom Nullpunkte des Koordinatensystems entfernen. Diese Abweichungen finden ihre Erklärung in der Änderung von ΔK bei Änderung der Temperatur und des Druckes. Das ideale Gesetz tritt in Kraft nur für den Fall, dass ΔK von der Temperatur und dem Druck unabhängig ist.

ΔK hat die einfache geometrische Bedeutung einer Verschiebung des Anfangspunktes der Koordinaten. Stellt $\varphi(p, v, t) = 0$ die Gleichung der thermodynamischen Oberfläche des Lösungsmittels dar, so giebt $\varphi(p + \Delta K, v, t) = 0$ die Oberfläche einer Lösung.

Die physikalische Bedeutung von ΔK ist komplizierter. Bedeuten K den Binnendruck des reinen Lösungsmittels, K_L den Teil des Binnendrucks der Lösung, der durch gegenseitige Anziehung der Molekel des Lösungsmittels bedingt wird, K_{Lg} ferner denjenigen Teil des Binnendrucks der Lösung, der durch die Anziehung der Moleküle des Lösungsmittels zu denen der gelösten Substanz zu stande kommt, und Π den osmotischen Druck der Lösung, so ist $K_L + K_{Lg} + \Pi - K = \Delta K$.

Von diesen Grössen können Π und ΔK, wenn auch nicht unmittelbar, durchs Experiment bestimmt werden, so doch aus Bestimmungen anderer Eigenschaften der Lösungen abgeleitet werden. Auch $K - K_s$ könnte aus der Isotherme des Lösungsmittels für das vom Lösungsmittel in der Lösung eingenommene Volumen ermittelt werden. Da das Volumen einer Lösung immer grösser ist als das Volumen des in ihr enthaltenen Lösungsmittels, so wird $K > K_L$. Man könnte daher obige Gleichung zur Bestimmung der Grösse K_{Lg}, die die Anziehung der Moleküle des Lösungsmittels und der gelösten Substanz untereinander misst, benutzen.

Fasst man ΔK, ohne es weiter zu analysieren, als Unterschied zwischen den Binnendrucken der Lösung und des Lösungsmittels auf, so haben wir in ΔK eine nicht unwichtige Hilfsgrösse zu erblicken, die bei jeder Berechnung der Eigenschaften einer Lösung, sofern dieselben vom äusseren Druck abhängen, mit in Rechnung geht.

1. Die Isobaren.

Die Isobaren verschiedener Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol und Äther, sind durch die kürzlich publizierten bewunderungswürdigen Messungen von Amagat[1]) für weite Temperatur- und Druckgrenzen festgestellt worden. Von den Isobaren der Lösungen sind uns nur diejenigen für den Druck einer Atmosphäre und zwar fast ausschliesslich für Lösungen in Wasser bekannt. Deshalb müssen wir unsere Untersuchung fürs erste hauptsächlich auf wässerige Lösungen beschränken.

Konstruiert man nach den Messungen von Amagat die Isobarendiagramme für Wasser und Alkohol, indem man das Volumen bei 0° für jeden Druck gleich der Einheit setzt, so bemerkt man (Fig. 1),

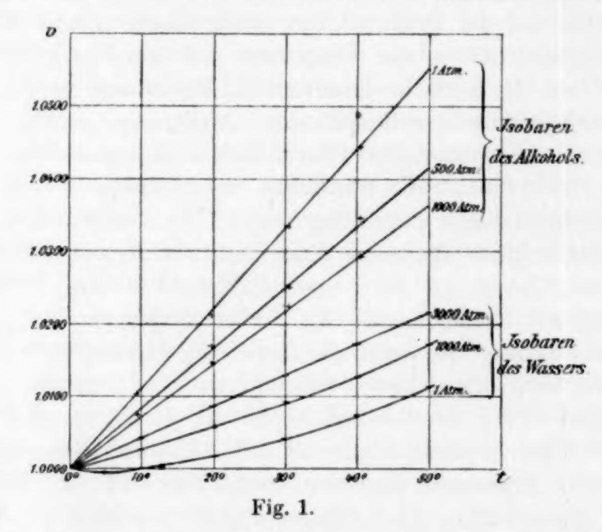


Fig. 1.

dass sich das Isobarendiagramm des Wassers von dem des Alkohols in charakteristischer Weise unterscheidet. Beim Wasser überlagern die Isobaren höheren Drucks diejenigen niederen Drucks; beim Alkohol und bei allen anderen Flüssigkeiten findet das Umgekehrte statt. Dementsprechend überlagern bei wässerigen Lösungen verschiedener Konzentration die Isobaren der konzentrierten Lösungen diejenigen verdünnter Lösungen, bei Lösungen in anderen Flüssigkeiten als Wasser findet das Umgekehrte statt. Dass wässerige Lösungen sich mit der Konzentration zunehmend stärker als Wasser unter dem Drucke einer Atmosphäre ausdehnen, ist allgemein bekannt; es gilt diese Beziehung als fast aus-

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. VI. 29 p. 505. 1893.

nahmslose Regel innerhalb des Temperaturintervalles von 0—30°. Dagegen sind die Ausdehnungen der Lösungen von Wasser in Alkohol, wie aus den Messungen von D. Mendelejew[1]) hervorgeht, kleiner als die des reinen Alkohols. Durch vorläufige Messungen an einigen anderen alkoholischen Lösungen, sowie an den Lösungen von Alkohol, Anilin und Naphthalin in Äther habe ich mich davon überzeugt, dass ihre Ausdehnungen durchweg kleiner sind als die entsprechende des Lösungsmittels.

Betreffs ihrer Wärmeausdehnungen unterscheiden sich also die wässerigen von allen anderen Lösungen, diesem Unterschiede geht parallel der Unterschied zwischen dem Isobarendiagramm des Wassers und denen aller anderen Flüssigkeiten.

a. Die Volumenkurven wässeriger Lösungen zwischen 0°—30°.

Untersuchen wir ferner, ob die Volumenkurven wässeriger Lösungen nicht nur ihrer Lage nach, sondern auch ihrer Gestalt nach mit den Isobaren des Wassers übereinstimmen.

Für das Temperaturintervall von 0° bis + 30° besitzen wir für die Lösungen von fünf Stoffen die Volumenkurven nach sehr sorgfältigen Messungen von Marignac[2]). Marignac giebt die Volumina bis auf 0·00001 ihres Wertes. Aus dem Verlauf der Volumenkurve zu urteilen, dürften Fehler von 0·00003—0·00005 des Volumens nur in seltenen Fällen begangen sein. Ein solcher Fehler im Volumen entspricht bis 30° einem Temperaturfehler von 0·05—0·08°. In der weitaus grössten Anzahl von Fällen sind die Abweichungen der beobachteten Volumina von den nach einer Interpolationsformel berechneten viel kleiner, etwa 0·00001 des Volumens.

Die Fehler, mit denen die Volumenordinaten der von Amagat bestimmten Isobaren des Wassers behaftet sind, müssen naturgemäss grösser sein als die bei den Volumenbestimmungen unter gewöhnlichem Luftdruck. Dieselben dürften bei 30° zwischen 1—1000 Atmosphären bis auf 0·00005 des Volumens steigen, was einem Fehler in den Druckbestimmungen von 10 Atmosphären oder einem Temperaturfehler von 0·2° entspricht. Zwischen 1000—3000 Atmosphären Druck steigt der Fehler bis auf 0·00010 des Volumens, entsprechend einem Fehler in der Bestimmung des Druckes von 40 Atmosphären. Rechnet man hierzu

[1]) Über die Verbindung von Alkohol mit Wasser. Doktorschrift. St. Petersburg 1865.

[2]) Arch. des sciences physique et naturelles **75**, 273—303. 1870.

noch einen Fehler, der bei der Interpolation der Volumina der Lösungen für die Temperaturen von Amagat gemacht wurde, derselbe mag im ungünstigsten Falle auf 0·00003 des Volumens steigen, so erhält man für den ungünstigsten Fall, dass die Fehler alle gleiche Vorzeichen haben, als Grenze der Übereinstimmung zwischen den Volumenkurven der Lösungen und den Isobaren des Wassers 0·00012 des Volumens zwischen 1—1000 Atmosphären und 0·00020 zwischen 1000—3000 Atmosphären; oder die Versuchsfehler wirken dahin, dass die Volumenkurve der Lösung nicht mit der Isobare des Wassers vollständig koinzidiert, sondern benachbarte Isobaren bis 25 respektive 80 Atmosphären höheren oder niederen Drucks schneidet.

In folgender Zusammenstellung sind für die Lösungen der Zusammensetzung 1 gr-Molekül Salz + *n* gr-Moleküle Wasser die Drucke in Atmosphären derjenigen Isobaren, mit denen die Volumenkurve der Lösung bei der unter *t* angegebenen Temperatur zusammenfällt, notiert. Aus den Drucken bei verschiedenen Temperaturen wurde für jede Lösung das arithmetische Mittel gebildet. Die Abweichungen vom Mittel befinden sich unter der Spalte Δ. Man ersieht, dass dieselben nur sehr selten die oben bezeichnete, von Versuchsfehlern herrührende Grenze überschreiten. Trotzdem kann man nicht behaupten, dass innerhalb jener Fehlergrenzen die Koinzidenz der Isobaren des Wassers mit den Volumenkurven wässeriger Lösungen eine ganz vollständige ist, man wird bemerken, dass in 13 von 19 Fällen die Drucke mit der Temperatur allmählich etwas ansteigen.

t^0	$HCl + 12{\cdot}5\,aq$	Δ	$HCl + 25\,aq$	Δ	$HCl + 50\,aq$	Δ	$HCl + 100\,aq$	Δ	$HCl + 200\,aq$	Δ
10°	1400	−24	652	+12	350	+31	180	+1	86	+6
15	1416	−8	652	+12	315	−4	190	+11	81	+1
20	1440	+6	653	+13	317	−2	180	+1	77	−3
30	1442	+18	605	−35	295	−24	165	−14	75	−5
	1424		640		319		179		80	

t^0	$NaCl + 12{\cdot}5\,aq$	Δ	$NaCl + 25\,aq$	Δ	$NaCl + 50\,aq$	Δ	$NaCl + 100\,aq$	Δ	$NaCl + 200\,aq$	Δ
10	2100	−140	1202	−68	665	−1	342	+5	183	0
15	2210	−30	1234	−36	655	−11	330	−7	182	−1
20	2400	+160	1304	+34	674	+8	340	+3	184	+1
30	2248	+8	1342	+72	671	+5				
	2240		1270		666		337		183	

t^0	$H_2SO_4 + 50aq$	Δ	$H_2SO_4 + 100aq$	Δ	$H_2SO_4 + 200aq$	Δ	$H_2SO_4 + 400aq$	Δ
10	1500	−137	674	−34	354	0	183	−4
15	1578	−59	685	−23	330	−24	188	+1
20	1686	+49	720	+12	352	−2	188	+1
30	1784	+147	752	+44	380	+26	189	+2
	1637		708		354		187	

t^0	$Na_2SO_4 + 25aq$	Δ	$Na_2SO_4 + 50aq$	Δ	$Na_2SO_4 + 100aq$	Δ	$Na_2SO_4 + 200aq$	Δ	$Na_2SO_4 + 400aq$	Δ
10	2300	−32	1400	+2	709	−50	387	−14	200	−18
15	2280	−52	1400	+2	752	−7	391	−10	210	−8
20	2400	+68	1400	+2	766	+7	398	+3	230	+12
30	2280	−52	1490	+92	766	+7	404	+5	216	+2
40	2400	+68	1300	+98	805	+46	425	+24	233	+15
	2332		1398		759		401		218	

Rohrzucker

t^0	$C_{12}H_{22}O_{11} + 25aq$		$C_{12}H_{22}O_{11} + 50aq$		$C_{12}H_{22}O_{11} + 100aq$		$C_{12}H_{22}O_{11} + 200aq$		$C_{12}H_{22}O_{11} + 400aq$	
10	1154	−63	700	−8	404	−4	215	−3	110	+4
15	1240	+23	700	−8	415	+7	226	+8	106	+1
20	1224	+7	712	+4	410	+2	213	−5	107	+2
30	1250	+33	720	+12	404	−4	219	+1	97	−8
	1217		708		408		218		105	

Man kann dem Vergleich zwischen den Isobaren des Wassers und den Volumenkurven wässeriger Lösungen noch weiter ausdehnen, indem man einerseits die neusten Bestimmungen Amagats über die Verschiebung der Temperatur des Maximums der Dichte bei Steigerung des Druckes, andererseits die Bestimmungen der Temperaturen der maximalen Dichten wässeriger Lösungen von Despretz[1]) und Rosetti zu Hilfe nimmt.

Nach den neuesten Bestimmungen von Amagat[2]) ist der Einfluss des Drucks auf die Erniedrigung der Temperatur des Maximums der Dichte $t_m - t'_m$ nicht unbedeutend geringer als nach seinen früheren und nach Taits[3]) Messungen. Aus den Messungen Amagats berechnet sich folgende Beziehung zwischen der Steigerung des äusseren Drucks ΔK in Atmosphären und der Erniedrigung der Temperatur der maximalen Dichte des Wassers: $\Delta K = (t_m - t'_m) . 38 + 20$.

Aus den Bestimmungen von Despretz und Rosetti wurden für die Konzentrationen der obigen Lösungen von Natriumchlorid und Natriumsulfit die Erniedrigungen der Temperaturen des Maximums der Dichte interpoliert. Die extrapolierten Werte sind mit einer Asteristik versehen. Aus folgender Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Volumenkurven jener Lösungen nicht nur zwischen 0° — 30° mit den Isobaren des Wassers koïnzidieren, sondern, dass sich die Koïnzidenz bis zu den Temperaturen des Maximums der Dichte jener Lösungen erstreckt.

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. **10,** 1—81. 1839. [2]) l. c.
[3]) Proc. Edinb. Roy. Soc. 1881—1882. S. 757.

	$NaCl + 12{\cdot}5 aq$	$NaCl + 25 aq$	$NaCl + 50 aq$	$NaCl + 100 aq$	$NaCl + 200 aq$
$t_m - t'_m$ nach Despretz,	70·0*	35·0*	17·5	7·7	3·7
daraus berechnet ΔK	2680*	1350*	685	311	159
$t_m - t'_m$ nach Rosetti,	67·0*	33·5*	16·7*	7·8	3·7
daraus berechnet ΔK	2370	1290	655	316	159
ΔK aus dem Isobaren-diagramm nach Amagat	2240	1270	666	337	183

	$Na_2SO_4 + 25 aq$	$Na_2SO_4 + 50 aq$	$Na_2SO_4 + 100 aq$	$Na_2SO_4 + 200 aq$	$Na_2SO_4 + 400 aq$
$t_m - t'_m$ nach Despretz,	66·0*	33·0*	16·5	8·4	4·4
daraus berechnet ΔK	2528*	1274*	647	341	170
ΔK aus dem Isobaren-diagramm nach Amagat	2240	1270	666	337	180

Das Resultat unserer Untersuchung können wir in den beiden folgenden Sätzen formulieren.

1. Bei wässerigen Lösungen koïnzidieren bei Temperaturen von $+30^0$ bis -30^0 um die Temperatur des Maximums der Dichte des Wassers die Volumenkurven von Lösungen mit den Isobaren des Wassers, oder die Lösungen dehnen sich so aus, wie sich das einem höherem, von der Temperatur unabhängigem, Drucke unterworfene Lösungsmittel ausdehnen würde.

2. Die Vermehrungen der Binnendrucke der Lösungen sind annähernd proportional der Konzentration der Lösung. Bei Salzsäure ist diese Proportionalität recht befriedigend, bei Natriumchlorid, Natriumsulfat und Rohrzuckerlösungen nimmt ΔK etwas langsamer, bei Schwefelsäurelösungen etwas schneller zu, als die Konzentration wächst.

Ist die Volumenkurve der Lösung einer gewissen Konzentration gegeben, so könnte man mit Hilfe jener beiden Regeln die Volumenkurven für Lösungen anderer Konzentration ermitteln, indem man für diese ΔK nach dem Proportionalitätsgesetz berechnet und im Isobarendiagramm die ΔK entsprechende Kurve aufsucht.

b. Volumenkurven wässeriger Lösungen bei höheren Temperaturen.

Da sich der Binnendruck des Wassers bei Temperaturen um das Minimal-Volumen des Wassers bei Änderung der Temperatur viel weniger ändert, als bei Temperaturen, die weiter von der Temperatur des Minimalvolumens des Wassers entfernt sind, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sich auch die Zunahme des Binnendrucks in Lösungen ΔK bei niederen Temperaturen wenig ändert, dieselbe als unabhängig von der

Temperatur, wie wir soeben fanden, erscheint. Bei höheren Temperaturen müssen aber durch Änderung von ΔK sehr erhebliche Abweichungen der Volumenkurven der Lösungen von derjenigen Isobare des Wassers, mit der die Kurve bei niederen Temperaturen koïnzidiert, hervortreten. Nimmt ΔK mit steigender Temperatur ab, so wird dadurch eine Volumenvermehrung der Lösung bedingt, nimmt ΔK dagegen zu, so muss eine Volumenverminderung die Folge davon sein. Diese Volumenänderungen sind gleich dem Produkte aus dem Kompressionskoëffizienten der Lösung und der Änderung von ΔK mit der Temperatur.

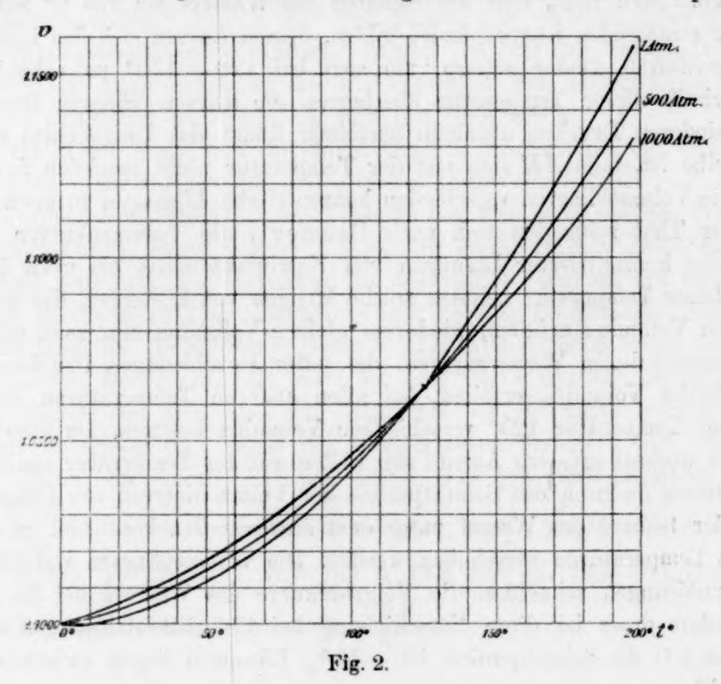


Fig. 2.

Schneidet die Volumenkurve der Lösung bei der Temperatur t_2 eine Isobare höheren oder niederen Druckes, als die, mit der sie bei der niederen Temperatur t_1 koïnzidiert, so ist die durch Änderung von ΔK bewirkte Volumenänderung der Lösung $\pm \Delta \varrho$ gleich der Differenz des wirklichen Volumens der Lösung bei der Temperatur t_2 und desjenigen Volumens, welches die Lösung einnehmen würde, falls sie sich bei konstant bleibendem ΔK längs der Isobare, mit der ihr Volumen bei t_1 koïnzidiert, ausdehnen würde. Durch Division des mittleren Kompressionskoëffizienten der Lösung für das Temperaturintervall $t_2 - t_1$ und das entsprechende Druckintervall erhält man die Änderung von ΔK für

Änderung der Temperatur von t_1 bis t_2:

$$\Delta K_{t_1} - \Delta K_{t_2} = \pm \frac{\Delta \varrho}{\mu} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \Delta K}{\partial t} = \pm \frac{1}{\mu} \frac{\partial \varrho}{\partial t}.$$

Vergleichen wir nun die Volumenkurven verschieden konzentrierter wässeriger Lösungen mit den Isobaren des Wassers. Die Isobaren des Wassers sind für das ganze von Amagat untersuchte Temperaturintervall auf (Fig. 2) dargestellt. Die Volumina des Wassers unter verschiedenen Drucken bei 0° sind wie früher alle gleich der Einheit gesetzt worden. Man sieht, dass die Isobaren des Wassers ein von 0° auseinander strahlendes Kurvenbündel bilden, dessen Kurven sich bei höheren Temperaturen wieder nähern, um sich bei 120 — 130° zu schneiden. Unterhalb dieser Temperatur überlagern die Kurven höheren Druckes die niederen Druckes, oberhalb derselben findet das Umgekehrte statt. Dasselbe ist, falls ΔK sich mit der Temperatur nicht merklich ändert, für die Volumenkurven verschieden konzentrierter Lösungen zu erwarten. In der That schneiden sich nach Bremer[1]) die Volumenkurven verschieden konzentrierter Lösungen von Natriumkarbonat bei etwa 125°. Bei dieser Temperatur nehmen solche Mengen von Lösungen, die bei 0° gleiche Volumina erfüllen, wiederum gleiche Volumina ein, ganz so wie die verschiedenen Wassermengen, die unter verschiedenen Drucken bei 0° gleiche Volumina erfüllen, bei allen anderen Temperaturen ausser bei der Temperatur 125° verschiedene Volumina besitzen. Da aber ΔK in der weitaus grössten Anzahl von Fällen mit der Temperatur zunimmt, so müssen dadurch die Schnittpunkte der Volumenkurven von Lösungen mit der Isobare das Wasser unter dem äusseren Druck = null zu niederen Temperaturen verschoben werden. Die Volumenkurven von Chlorcalciumlösungen schneiden die Volumenkurve des Wassers bei ca. 92°. Besonders gross ist diese Verschiebung bei Chlorlithiumlösungen nach Gerlach[2]) die Schnittpunkte 10 — 30 % Lösungen liegen zwischen 70 bis 80°.

Noch in einer anderen Beziehung verhalten sich die Lösungen wie das einem höheren Druck unterworfene Lösungsmittel. Da sich wässerige Lösungen bei niedrigen Temperaturen stärker ausdehnen als Wasser, bei höheren Temperaturen aber schwächer, so muss, worauf schon de Heen[3]) aufmerksam gemacht hat, für jede Lösung eine Tem-

---

[1]) Diese Zeitschr. 3, 423. 1888.

[2]) Spezifisches Gewicht der gebräuchlichsten Salzlösungen. Freiberg 1859.

[3]) Mémoires couronnes de l'Acad. belgique. Collection in 8°. T. 31. S. 38—51. 1881.

peratur existieren, bei der der Ausdehnungskoëffizient der Lösung gleich dem des Wassers ist. Nach de Heen haben die verschieden konzentrierten Lösungen ein und desselben Salzes bei ein und derselben Temperatur gleiche Ausdehnungskoëffizienten. Für die Wärmeausdehnung des Wassers unter verschiedenen Drucken von 1—1000 Atmosphären liegt die Temperatur, bei welcher die Ausdehnungskoëffizienten des Wassers unter verschiedenen Drucken gleich werden, bei 55°, bei dieser Temperatur sind die Tangenten an die verschiedenen Isobaren des Wassers einander parallel. Daher müssen Lösungen, für die ΔK von der Temperatur unabhängig ist, bei 55° dem Wasser und untereinander gleiche Ausdehnungskoëffizienten besitzen. Nimmt ΔK mit der Temperatur zu, so wird die Temperatur, bei der die Gleichheit der Ausdehnungskoëffizienten stattfindet erniedrigt, im anderen Falle erhöht.

De Heen bestimmte für eine Reihe von Salzlösungen die Volumina derselben. Das Volumen bei 10° setzte er gleich der Einheit und stellte die Unterschiede zwischen dem Volumen der Lösungen und des Wassers in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dar. Diese Kurven besitzen durchweg ein Maximum, die Maxima der Kurven ein und desselben Salzes fallen sehr angenähert auf dieselbe Temperatur. Nach de Heen liegt die Temperatur gleicher Ausdehnungskoëffizienten für Lösungen von $BaCl_2$ bei 50°, KCl bei 50°, $NaCl$ bei 55°, Na_2SO_4 bei 60°, K_2SO_4 bei 60°, also sehr nahe bei der Normaltemperatur 55°. Sicher unterhalb 55° liegen die Temperaturen für $LiCl$ 30°, NK_4Cl 35°, $MgCl_2$ 35°, $AlCl_3$ 37° und $CaCl_2$ 45°, für diese Lösungen muss also $\frac{\partial \Delta K}{\partial t} > 0$ sein; und schliesslich liegen für $NaC_2O_2H_3$ 80°, NH_4NO_3 70°, KNO_3 70°, Na_2CO_3 67° und K_2CO_3 65° die Temperaturen über 55°, für diese Lösungen muss also $\frac{\partial \Delta K}{\partial t} < 0$.

2. Die Isothermen.

Die Schnittte durch die thermodynamischen Oberflächen des Lösungsmittels und seiner Lösungen senkrecht der Temperaturaxe geben die entsprechenden Isothermen, die die Abhängigkeit des Volumens vom Drucke bestimmen.

Ist der Binnendruck in der Lösung um ΔK grösser als im Lösungsmittel und ist ΔK unabhängig vom Druck, so fallen, falls man den Anfangspunkt der Druckzählung für die Isotherme der Lösung um ΔK verschiebt, die beiden Isothermen für Lösung und Lösungsmittel zusammen. Falls die obige Voraussetzung, dass ΔK vom äusseren Drucke

unabhängig ist, nicht zutrifft, so müssen mit steigendem äusseren Drucke wachsende Abweichungen vom idealen Falle der Koïnzidenz auftreten, die gleich dem Produkte der Änderung von ΔK mal dem mittleren Kompressionskoëffizienten der Lösung sind.

Aus den Isobaren der Lösungen erfahren wir die Abhängigkeit der Grösse ΔK von der Temperatur, aus den Isothermen die Wirkung des äusseren Druckes auf ΔK. Es wäre einfacher und zweckentsprechender in beiden Fällen ΔK als Funktion des Volumens darzustellen, vielleicht wird ΔK in beiden Fällen die gleiche Funktion des Volumens sein, so dass, wenn uns die Abhängigkeit des Wertes ΔK vom Volumen der Lösung aus den Isobaren bekannt ist, wir uns dieser Kenntnis zur Berechnung der Abweichungen vom idealen Falle der Isothermenkoïnzidenz bedienen können. Leider liegt zu einer Prüfung in dieser Richtung noch nicht das nötige experimentelle Material vor, daher müssen wir uns darauf beschränken, die in vielen Fällen fast vollständige Koïnzidenz der um ΔK verschobenen Isothermenstücke von Lösungen mit der Isotherme des Lösungsmittels nachzuweisen.

Von Tait[1]) sind Stücke der Isothermen von Salzlösungen bestimmt worden, wir brauchen nur dieselben an die Isothermen des Wassers in dem durch $p = \Delta K$ bestimmten Punkte anzutragen um die Koïnzidenz der Isotherme der Lösung mit der des Lösungsmittels zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden für die von Tait untersuchten Lösungen die Ausdehnungen derselben bestimmt. Mit Hilfe der so bekannten Isobaren der Lösungen wurden aus dem Isobarendiagramm nach Amagat die entsprechenden ΔK-Werte gefunden, aus diesen wurden für die von Tait untersuchten Konzentrationen m, die Menge Salz in 100 g Wasser, die tabellierten Werte ΔK interpoliert. Für Kochsalzlösungen wurde ΔK aus obigen Werten nach Marignac interpoliert. Die Volumenkurven der anderen Lösungen werden später einmal mit anderen Beobachtungen mitgeteilt werden.

Ferner wurden für den Druck ΔK und die Steigerung der äusseren Drucke p die zugehörigen Volumenverminderungen aus den Isothermen des Wassers für 0° und 12° nach Amagat entnommen, und durch die Volumen des Wassers beim äusseren Drucke gleich ΔK dividiert. Diese Volumenänderungen $\frac{v_{\Delta K} - v_{\Delta K + p}}{v_{\Delta K}}$ sind in der Tabelle unter der Spalte * berechnet aufgeführt und mit den von Tait gefundenen Werten verglichen.

[1]) Report on some of the physical properties of water. Vol. II. Part. IV of the report on the scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger. 1888. und Proc. Edinb. Roy. Soc. 1893.

Volumenverminderung bei 0° und Druckerhöhung

NaCl		um 152 Atmosphären			um 304·5 Atmosphären			um 457 Atmosphären		
m	ΔK	berechnet	Tait gef.	Δ	berechnet	Tait gef.	Δ	berechnet	Tait gef.	Δ
4·0	392	0·00686	0·00682	+ 0·00004	0·01266	0·01334	— 0·00068	0·01893	0·01956	— 0·00063
9·6	954	577	602	— 25	1130	1176	— 46	1666	1727	— 61
15·4	1374	539	538	+ 1	1038	1051	— 13	1525	1545	— 20
21·4	1900	477	488	— 11	935	953	— 18	1371	1398	— 27

Volumenänderung bei 12° und Druckerhöhung von 1 Atm. bis auf 304·6 Atm.

m'	ΔK	berechnet	Tait gef.	Δ
		KJ.		
17·01	700	0·01172	0·01152	+ 0·00020
10·25	470	0·01242	0·01204	+ 0·00038
4·50	212	0·01306	0·01254	+ 0·00052
		$4KCy, FeCy_2$.		
5·0	246	0·01296	0·01210	+ 0·00086
10·4	603	0·01206	0·01108	+ 0·00098
16·4	951	0·01096	0·01024	+ 0·00072
		$(NH_4)_2SO_4$.		
18·96	1413	0·00989	0·00950	+ 0·00039
10·17	936	0·01127	0·01084	+ 0·00043
5·5	637	0·01194	0·01150	+ 0·00044
		$BaCl_2$.		
16·0	818	0·01096	0·01060	+ 0·00036
10·0	545	0·01193	0·01146	+ 0·00047
4·8	267	0·01278	0·01224	+ 0·00054

Die beobachteten Kompressionen weichen von den direkt gefundenen in einem Falle, beim Ferrocyankalium, um 7 % ihres Betrages von den berechneten ab; in anderen Fällen um nicht mehr als 4 %. Der Fehler in der Druckbestimmung von Tait mag 1 % betragen, schwieriger ist es den Temperaturfehler zu taxieren. Nehmen wir einen minimalen Fehler von 0·1° an, so entspricht demselben ein Fehler von 0.00003 der Volumeneinheit. Dieselben Fehler dürfen wir bei den Messungen von Amagat annehmen, so dass im ungünstigsten Falle die Summe der Fehler 0·00026 des Volumens beträgt. Der Fehler von ΔK wird kaum jemals 5 % übersteigen, was einem Fehler von 0·0001 des Volumens entspräche. Unter diesen Annahmen würde die grösstmögliche Abweichung der berechneten von dem beobachteten Volumenänderungen ∓ 0·0004 des Volumens betragen. Falls aber die Temperatur der Lösung nach der Kompression nicht bis auf 0·1° mit der Temperatur des Bades ausgeglichen wäre, so könnte die zu erwartende

Abweichung auch grösser sein, und zwar müssten, falls ein grösserer Fehler in dieser Richtung vorläge, die gefundenen Werte sämtlich kleiner sein als die berechneten. Es ist auffallend, dass letzteres durchweg bei der von Tait bei 12° angestellten Messungsreihe stattfindet, während wir bei der bei 0°, also wohl in schmelzendem Eise, angestellten Beobachtungsreihe der entgegengesetzten innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegenden Abweichung begegnen.

Daher lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit behaupten, dass innerhalb so geringer Druckintervalle wie die vorliegenden die um $\varDelta K$ verschobenen Isothermen der Lösungen von denen des Lösungsmittels abweichen.

Damit hat man ein sehr willkommenes Mittel in der Hand die mittleren Kompressionskoëffizienten einer Lösung, falls $\varDelta K$ bekannt ist, mit Hilfe der Isothermen Amagats anzugeben.

Da für jede Lösung die einzige uns bekannte dem Druck 1 Atmosphäre zugehörige Isobare mit einer Isobare des Lösungsmittels koïnzidiert, und da ferner jede Isotherme einer Lösung, falls ihr Anfangspunkt um $\varDelta K$ verschoben wird, mit der entsprechenden Isotherme des Lösungsmittels koïnzidiert, so können wir dasselbe auch mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit von den isometrischen Linien behaupten.

Indem wir alles zusammenfassen, können wir sagen, dass die um $\varDelta K$ auf der Druckaxe von ihrem Anfangspunkt verschobene thermodynamische Fläche einer Lösung mit der des Lösungsmittels sich deckt. Diese einfache Regel ist der ideale Grenzfall, dem sich die Lösungen verschiedener Stoffe um so mehr nähern, je weniger der Unterschied ihres Binnendrucks und der des Lösungsmittels von Druck und Temperatur abhängt.

Im Oktober 1893.

Die Dichten gesättigter Dämpfe und ihre Beziehungen zu den Gesetzen der Erstarrung und Verdampfung der Lösungsmittel.

Von

F. M. Raoult,

(korresp. Mitglied der Ac. des Sc. de Paris, Doyen der Fac. des Sc. de Grenoble).

Es sei

d' die wirkliche Dichte des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in Bezug auf Luft,
d die theoretische Dichte desselben Dampfes unter gleichen Bedingungen,
T die absolute Temperatur,
u' das spezifische Volum des gesättigten Dampfes,
u das spezifische Volum der Flüssigkeit,
L_1 die Schmelzwärme,
L_2 die Verdampfungswärme,
P das Gewicht des in 100 g Lösungsmittel gelösten Stoffes,
M_1 das Molekulargewicht des gelösten Stoffes ($H = 1$),
M das Molekulargewicht des Lösungsmittels,
f der Dampfdruck des Lösungsmittels in Millimetern Quecksilber,
f' der Dampfdruck der Lösung,
ΔT die Siedepunktserhöhung der Lösung,
C die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lösung,
E das mechanische Wärmeäquivalent.

1. Ich habe festgestellt [1]), dass wenn man ein Gewicht P nichtflüchtiger Substanz in 100 g flüchtiger Lösungsmittel auflöst, so dass man eine verdünnte Lösung erhält, der Dampfdruck sich um einen Betrag vermindert, welcher durch folgende Formel gegeben ist

$$\frac{f-f'}{f} \cdot \frac{100}{P} \cdot \frac{M_1}{M} = K, \tag{a}$$

wo K eine Konstante für jedes Lösungsmittel ist, welche etwas von

[1]) Compt. rend. 1886—1890.

einem Lösungsmittel zum anderen verschieden ist und im allgemeinen nahezu 1·04 beträgt.

Da der Unterschied $f - f'$ klein ist, so hat man

$$f - f' = \Delta T \frac{df}{dT} \tag{b}$$

und weiter

$$\frac{\Delta T}{f} \cdot \frac{df}{dT} \cdot \frac{100}{P} \cdot \frac{M_1}{M} = K. \tag{c}$$

Die Beziehungen a und c zeigen, dass die Molekulargewichte nichtflüchtiger Stoffe, die in gleichem Verhältnis in einem und demselben flüchtigen Lösungsmittel gelöst sind, den relativen Dampfdruckverminderungen $\frac{f-f'}{f}$ umgekehrt proportional sind, und ebenso den Siedepunktserhöhungen ΔT bei gleichem Druck. Ich habe dies seit langem angegeben und erwähne es hier nur, um an meine offenbaren, im Auslande aber zuweilen misskannten Rechte auf die sog. Siedemethode zur Bestimmung von Molekulargewichten zu erinnern.

2. Später hat sich bei einer in Gemeinschaft mit Herrn Recoura ausgeführten Experimentaluntersuchung über die Dampfdrucke der Essigsäure als Lösungsmittel[1]) ergeben, dass diese Grösse K nichts anderes ist, als das Verhältnis $\frac{d'}{d}$ zwischen der wirklichen Dampfdichte d' und der theoretischen d unter gleichen Umständen. Demgemäss haben wir das allgemeine Gesetz der Dampfdrucke der Lösungsmittel folgendermassen für verdünnte Lösungen ausgedrückt:

$$\frac{d'}{d} = \frac{f-f'}{f} \cdot \frac{100}{P} \cdot \frac{M_1}{M}. \tag{d}$$

Kurze Zeit darauf gab van't Hoff einen theoretischen Beweis für diese Formel[2]).

Man kann diesen Ausdruck auf eine andere Gestalt bringen. Denn da die Lösungen verdünnt sind, kann man die Differenz $f - f'$ ersetzen durch $\Delta T \frac{df}{dT}$, und man hat

$$\frac{d'}{d} = \frac{\Delta T}{f} \cdot \frac{df}{dT} \cdot \frac{100}{P} \cdot \frac{M_1}{M}. \tag{e}$$

3. Die Thermodynamik führt bekanntlich zu der Beziehung

$$L_2 = \frac{T}{E}\left(u' - u\right) \frac{df}{dT} \times 13{\cdot}59. \tag{f}$$

[1]) Compt. rend. 24. Febr. 1890. — Ann. ch. phys. (6) **20.** 1890.

[2]) Diese Zeitschr. **5.** 1890.

Bemerkt man, dass der Ausdruck für die äussere Ausdehnungsarbeit über 1° für eine Molekel im Zustande eines vollkommenen Gases ist:

$$1{\cdot}988 = \frac{760 \times 13{\cdot}59 \times M}{273 \times 1{\cdot}2932 \times E \times d} \qquad \text{(g)}$$

und vereinigt man diesen Ausdruck (g) mit dem vorigen (f), so findet man

$$\frac{d'}{d} = \frac{1{\cdot}988\, T^2}{L_2 M f} \cdot \frac{df}{dT} \qquad \text{(h)}$$

4. In einer Notiz über die Erstarrungspunkte von Salzlösungen[1]) hat Herr Guldberg festgestellt, dass ein nahezu konstantes Verhältnis zwischen der relativen Dampfdruckverminderung und der Erniedrigung des Gefrierpunktes für verdünnte wässerige Salzlösungen bestehen muss, dessen Zahlenwert etwa 105 ist. Von gleichen Betrachtungen aus, wie der norwegische Gelehrte und in Berücksichtigung der Beziehung (g) fand ich die genaue Beziehung, welche zwischen diesen beiden Grössen im Falle verdünnter Lösungen irgendwelcher Art bestehen muss; sie wird durch die folgende Formel dargestellt

$$\frac{d'}{d} = 1{\cdot}988\, \frac{f - f'}{fC} \cdot \frac{T^2}{L_1 M}. \qquad \text{(i)}$$

Dieser Ausdruck zeigt unter anderem, dass es im allgemeinen nicht genau ist, $\frac{f-f'}{fC}$ eine Konstante zu nennen, ohne dass man hinzugefügt, dass f' und f der Temperatur T des Erstarrens entsprechen. Die Formel (d) zeigt thatsächlich, dass das Verhältnis $\frac{f-f'}{f}$ proportional $\frac{d'}{d}$ ist, welches letztere Verhältnis bekanntlich sich mit der Temperatur ändert.

Betrachtete man die Siedepunktserhöhung $\Delta T'$ bei der Temperatur T', wo die latente Dampfwärme L_2' ist, so hätte man

$$\frac{C}{\Delta T'} = \frac{L_2'}{L_1} \cdot \frac{T^2}{T'^2}.$$

5. Setzt man die rechten Seiten der Gleichungen (d) und (i) gleich so erhält man

$$\frac{C}{P} M_1 = 0{\cdot}01988\, \frac{T^2}{L_1},$$

die wohlbekannte Formel, welche von Herrn van't Hoff theoretisch aufgestellt ist, um die molekulare Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen auszudrücken[2]).

Verbindet man andererseits die Beziehungen (d) und (h), so gelangt

---

[1]) Compt. rend. **70**. 1870.

[2]) Kong. Svenska Vet. Ak. Hand. **21**, Nr. 17. 1886.

man zur Formel
$$\frac{\Delta T}{P} M_1 = \frac{0{\cdot}01988\, T^2}{L_2}, \tag{l}$$
welche theoretisch von Arrhenius[1]) aufgestellt worden ist, um die molekulare Siedepunktserhöhung verdünnter Lösungen auszudrücken.

Sind umgekehrt die Formeln von van't Hoff (k) und Arrhenius (l) gegeben, so ergiebt die erste mit der Formel (i), die zweite mit der Formel (h) in beiden Fällen den Ausdruck (d) von Raoult und Recoura. Diese ist also vom theoretischen Gesichtspunkt aus übersichtlich bewiesen.

6. Vom experimentellen Gesichtspunkt aus lässt sich dieselbe Formel (d) vermöge der neueren Daten der Wissenschaft heute viel vollständiger als früher prüfen.

Bedeutend früher, als ich bemerkt hatte, dass die Grösse K meiner ursprünglichen Formel (a) gleich $\frac{d'}{d}$ ist, habe ich den Wert von K am Anfangspunkte $\left(\text{und somit den genauen Wert von } \frac{d'}{d}\right)$ für Wasser, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol und Essigsäure in der Nähe des Siedepunktes[2]) bestimmt. Um ein Urteil darüber zu ermöglichen, wieweit die so erhaltenen Zahlen genau sind, stelle ich sie in der nachfolgenden Tabelle alle zugleich mit den direkt für dieselben Flüssigkeiten bei denselben Temperaturen gefundenen zusammen, wobei ich insbesondere die massgebenden Arbeiten von Ramsay und Young[3]) und von Battelli[4]) benutzt habe.

	Temperatur	$\frac{d'}{d}$	Beobachter
Wasser	100°	1·03	Fairbairn, Pérot
		1·02	Raoult
Alkohol	78°	1·02	Ramsay und Young
		1·01	Raoult
Äther	20°	1·04	Ramsay und Young
		1·03	Battelli
		1·04	Raoult
Schwefelkohlenstoff	24°	1·01	Battelli
		0·99	Raoult
Benzol	80°	1·02	Ramsay und Young
		1·01	Raoult
Essigsäure	118°	1·62	Cahours
		1·66	Ramsay und Young
		1·63	Raoult und Recoura

Die Übereinstimmung zwischen diesen Zahlen ist eine befriedigende experimentelle Bestätigung der Formel (d) und gleichzeitig ein Beweis für die Genauigkeit der von mir benutzten Methoden.

[1]) Diese Zeitschr. **4.** 1889. [2]) Ann. chim. phys. (6) **20.** 1890.
[3]) Phil. trans. 1886—1891. — Journ. of the Chem. Soc. **49.** 1886.
[4]) Mém. de l'ac. R. de Turin (II) **40.** — Ann. chim. phys. (6) **24.** 1892; **25.** 1893.

Grenoble, 25. Nov. 1893.

Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit.

Von

G. Bredig.

(Mit 3 Textfiguren.)

Inhalt:

Da nach dem Gesetze von Faraday bei der Elektrolyse die zerlegte Menge der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional ist, so folgt daraus bekanntlich, dass eine Bewegung der Elektrizität im Elektrolyten ohne Bewegung der Ionen unmöglich ist. Hittorf hat bereits im Jahre 1853 betont, dass ein genaueres Studium dieser Ionenbewegungen während des Stromes „nicht allein über das Wesen der Elektrizität, sondern auch über die chemische Konstitution der Körper Licht verbreiten würde“[1]).

Überführungszahlen.

Dieser Forscher hat selbst bereits jene Hoffnung durch seine Untersuchungen in der glänzendsten Weise erfüllt. Zunächst bestimmte er die relativen Wege, welche die beiden Ionen bei demselben Strome während der Elektrolyse in der Zeiteinheit zurücklegen, rein empirisch durch analytische Bestimmung der relativen Äquivalentmengen der beiden Ionen, welche gleichzeitig durch den Strom von einer Elektrode zur andern übergeführt werden. Hat z. B. die Elektrizitätsmenge von 96540 Coulomb eine Lösung passiert, so ist bekanntlich je ein g-Äquivalent des Anions und des Kations an den Elektroden abgeschieden worden.

Bestimmen wir nun aber z. B. die von der Kathode zur Anode durch den Strom übergeführte Menge des Anions, so werden wir finden, dass diese nur einen Bruchteil n' von einem g-Äquivalent

---

[1]) Pogg. Ann. **89**, 181; **106**, 574.

ausmacht. Nach dem Gesetze Faradays von der Ionenäquivalenz müssen demnach gleichzeitig $(1 - n')$ g-Äquivalente des Kations von der Anode zur Kathode bewegt worden sein. Messen wir also die „Beweglichkeit" resp. die „Wanderungsgeschwindigkeit" (u' und $u^{\cdot}$) der beiden Ionen als die Anzahl ihrer g-Äquivalente, welche gleichzeitig von einer Elektrode zur andern übergeführt werden[1]), so ist

$$\frac{u'}{u^{\cdot}} = \frac{n'}{1 - n'}. \tag{1}$$

Bestimmen wir daher an einem Elektrolyten die „Überführungszahl" n' des Anions mittels Analyse der Konzentrationsänderung desselben an einer Elektrode durch die Einheit der Elektrizitätsmenge, so können wir nach Gleichung (1) das Verhältnis $\frac{u'}{u^{\cdot}}$, also die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten (Beweglichkeiten) der beiden Ionen berechnen.

Auf diesem Wege fand Hittorf viele interessante Thatsachen, die sogar zu wichtigen Aufschlüssen über die Konstitution der untersuchten Körper führten. So konnte er bereits feststellen, dass das Platin im Natriumplatinchlorid bei der Elektrolyse zur Anode wandert, also zum Radikal der Säure gehört und nicht, wie man wohl vorher annahm, als basischer Bestandteil des Doppelsalzes zur Kathode wandert. Er vermochte auf diese Weise eine auch jetzt noch fruchtbare Theorie der Doppelsalze und eine Methode zu ihrer Erforschung zu geben[2]). Überhaupt finden wir in jenen Arbeiten Hittorfs bereits eine so völlige Klarheit über die Vorzüge und Nachteile und mithin auch über die gleichzeitige Berechtigung der dualistischen und der unitarischen Anschauungen von der Konstitution der Körper, dass dieselbe manchem Chemiker, der über dem blendenden Unitarismus der Nichtelektrolyte den völlig berechtigten und neuerdings wieder zur Geltung gelangten Dualismus der Elektrolyte vergisst, noch heute zum Muster dienen könnte[3]).

Vor allem aber ist es Hittorfs Verdienst, zuerst nachdrücklich auf den für die heutige Chemie so wichtigen Parallelismus zwischen

---

[1]) Nach dem Vorgange Ostwalds (Lehrbuch II, 787) werden in dieser Arbeit negative Ionen und zu ihnen gehörige Werte mit Strichen ', positive mit Punkten · bezeichnet.

[2]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 616.

[3]) Vergl. Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 559—561. — Ostwalds Klassiker Nr. 23, S. 113—115.

chemischer Reaktionsfähigkeit und elektrolytischer Leitfähigkeit wenigstens in grossen Umrissen hingewiesen zu haben [1]). „Alle Elektrolyte sind Salze im Sinne der neueren Chemie." „Während der Elektrolyse findet der Austausch zwischen denselben Bestandteilen ihrer Moleküle statt, wie bei der doppelten Wahlverwandtschaft. Derselbe vermittelt die Fortpflanzung der Molekularbewegung, welche wir elektrischen Strom nennen [2])."

Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen.

Hittorf hält bereits „das Studium der Leitungswiderstände für ein grosses Bedürfnis der Chemie; wir gewinnen dadurch ein Mass für die Spaltbarkeit der verschiedenen Salze, für ihre basischen und sauren Eigenschaften, welche wesentlich von derselben abhängen". Leider waren zu jener Zeit die Methoden zur Messung elektrolytischer Widerstände noch zu wenig entwickelt, und erst durch die Ausbildung des klassischen Verfahrens von Kohlrausch ist es möglich geworden, die bereits von Hittorf geahnte Fruchtbarkeit dieses Gebietes für die moderne Chemie zu erschliessen.

So lange man allerdings die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen nur als spezifische berechnete d. h. nur auf den Prozentgehalt der Lösung, anstatt auf Äquivalent-, resp. Molekulargewichte reduzierte, war die stöchiometrische Ausbeute, ähnlich wie früher auch bei anderen physikalischen Eigenschaften wie z. B. spezifischer Wärme, Volumen, Brechungskoëffizienten, Gefrierpunkts- und Dampfdruck-Erniedrigung, für die Chemie sehr gering. Erst als in den späteren Arbeiten von Kohlrausch, Lenz, Ostwald u. a. die Leitfähigkeit der Lösungen auf äquivalente Mengen des gelösten Elektrolyten bezogen wurde, ergaben sich bald wichtige Gesetze. Ist k die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung in Reziproken der Quecksilbereinheit von Siemens (bezogen auf einen Würfel von 1 cm Kantenlänge zwischen zwei gegenüberliegenden Flächen) und v die Anzahl von Kubikcentimetern der Lösung, in welchen je 1 g-Aquivalent (resp. 1 g-Molekulargewicht) des Elektrolyten enthalten ist [3]), so ist die „äquivalente (resp. molekulare) Leitfähigkeit"

$$\mu = k \cdot v.$$

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. (2. Aufl.) II, 544.

[2]) Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 572. 566. 562. 579. — Ostwalds Klassiker **23**, 124. 119. 116. 130.

[3]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch 273.

Für diese Grösse μ nun fand Fr. Kohlrausch[1]) das

Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Die molekulare Leitfähigkeit (μ) eines Elektrolyts in verdünnter wässeriger Lösung ist die Summe zweier Konstanten (a' und $a^{\cdot}$), deren eine (a') nur von der Natur des Anions und deren andere ($a^{\cdot}$) nur von der Natur des Kations abhängt. Es ist also

$$\mu = a' + a^{\cdot}. \tag{2a}$$

Fast gleichzeitig mit den oben entwickelten Anschauungen von Hittorf hatte bereits 1856 G. Wiedemann den Satz aufgestellt[2]), „dass der Leitungswiderstand ein Mass ist für die Bewegungshindernisse, welche die Ionen, resp. das Salz und das Lösungsmittel, bei ihrer Verschiebung treffen". Kohlrausch machte nun auch die experimentell sehr gut bestätigte Annahme, dass

$$\frac{a'}{a^{\cdot}} = \frac{u'}{u^{\cdot}}, \tag{2b}$$

dass also die jedem Ion zugehörigen molekularen Leitfähigkeiten (Beweglichkeiten) a proportional ihren Wanderungsgeschwindigkeiten u, wie sie Hittorf durch die Überführungszahlen gemessen hatte, seien. Demnach ergiebt sich aus Gleichung (1) und Gleichung (2b):

$$\frac{a'}{a^{\cdot}} = \frac{n'}{1 - n'}. \tag{2c}$$

Die molekularen Beweglichkeiten a der Ionen verhalten sich wie ihre Überführungszahlen (in entsprechender Konzentration). Es lassen sich also die molekularen Beweglichkeiten der einzelnen Ionen berechnen, denn aus Gleichung (2a) und (2c) ergiebt sich

$$a' = n'\mu \quad \text{und} \quad a^{\cdot} = (1 - n')\mu. \tag{2d}$$

Die Gleichungen (2a) und (2c) fanden auch für meist einwertige Salze gute experimentelle Bestätigung bei sehr verdünnten Lösungen[3]), dagegen wichen die Leitfähigkeitswerte der mehrwertigen Salze merklich von diesem additiven Schema (2a) ab, und bei den schwachen Säuren und Basen war diese Regelmässigkeit überhaupt nicht mehr erkennbar. Der Grund liegt hauptsächlich darin, dass die Leitfähigkeit μ eine Funktion der Verdünnung v ist, und dass dabei die

---

[1]) Fr. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 1. 26, 213. — Ostwald, Lehrb. II, 639.
[2]) Wiedemann, Elektrizität II, 945.
[3]) Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 215.

Werte von μ_v beim Verdünnen nicht unter sich proportional bleiben, sondern ihre Entfernung d von dem Grenzwerte μ_∞, dem sie beim Verdünnen zustreben, bei den verschiedenen Körperklassen eine ganz verschiedene ist, mit anderen Worten, dass die Leitfähigkeitskurven der verschiedenen Elektrolytengruppen (mit μ als Ordinate und v als Abscisse) einander nicht parallel sind. So ändert sich bei einer Verdünnung von 32 auf 1024 Liter die Leitfähigkeit der guten Leiter nur um ungefähr 10 bis 40 %, während die der schwachen Leiter wie z. B. der meisten organischen Säuren und Basen oft um 500 bis 600 % zunimmt. Innerhalb derselben Körperklasse, wie z. B. bei den einwertigen Salzen, ist diese Zunahme von μ aber sehr annähernd dieselbe, daher stimmt für diese das Gesetz von Kohlrausch, nicht aber zwischen verschiedenen Körperklassen. Schon Kohlrausch betont, dass sein Gesetz nur als Grenzfall für unendlich verdünnte Lösungen zu betrachten sei und findet für eine Verdünnung von 10000 Liter selbst schon eine Übereinstimmung zwischen den mehrwertigen Salzen[1]) und den einwertigen starken Elektrolyten.

Der Dissociationsgrad.

Eine umfassende Darstellung der elektrolytischen Verhältnisse aber konnte erst gegeben werden, als Sv. Arrhenius, gestützt auf die zum grossen Teil auch von W. Ostwald und van't Hoff sehr ausführlich und erfolgreich studierten Affinitätserscheinungen und Eigenschaften verdünnter Lösungen, die bereits von Clausius und Hittorf als notwendig empfundene Hypothese aufstellte, dass die elektrische Leitfähigkeit eines gelösten Elektrolyten nicht nur von der Beweglichkeit seiner Ionen, sondern auch von seinem „Dissociationsgrade", d. h. von der vorhandenen relativen Anzahl seiner Ionen in freiem (aktivem) Zustande abhängt, welche gemessen wird durch das Verhältnis der äquivalenten (resp. molekularen) Leitfähigkeit μ_v bei der vorliegenden Verdünnung v zu ihrem Grenzwerte μ_∞ bei unendlicher Verdünnung. Es zeigte sich[2]), dass diese empirische Grösse $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ in inniger Beziehung stehe zu den übrigen, neuerdings so wichtig gewordenen (zumeist kolligativen und additiven) Eigenschaften der Lösungen, wie zum osmotischen Drucke, zu Ge-

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 216.

[2]) Vergl. Arrhenius, Diese Zeitschr. 1, 631. — Ostwald, Lehrb. I u. II (2. Aufl.) — Nernst, Theoretische Chemie.

frierpunkt, Dampfdruck, Löslichkeit, spezifischem Volumen und Refraktionsvermögen, zu Farbe, Wärmeausdehnung, optischem Drehvermögen, Reaktionsgeschwindigkeit, Kapillarität, Neutralisationswärme, elektromotorischer Kraft, Diffusion etc., und die Arbeiten von Arrhenius, Ostwald, van't Hoff, Nernst u. a. haben die enorme Wichtigkeit dieser Beziehungen für die heutige Chemie festgestellt.

Durch die Berücksichtigung dieser Grösse $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ ist es auch Ostwald gelungen, das additive Schema von Kohlrausch zu verallgemeinern, so dass es auch für schwache Elektrolyte anwendbar wird. Nach Ostwald[1]) ist, wenn m den Dissociationsgrad des Elektrolyten bedeutet, welcher bekanntlich auch aus der Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerniedrigung etc.[2]) bestimmt werden kann:

$$\mu_v = m\,(a^{\cdot} + a'). \tag{3}$$

„Dass das Gesetz von Kohlrausch bei neutralen einwertigen Salzen mit grosser Annäherung gilt, rührt daher, dass hier der Wert von m der Einheit ziemlich nahe und bei den verschiedenen Salzen nicht merklich verschieden ist. Schon bei zweiwertigen Verbindungen, die im allmeinen kleinere und schwankende Werte von m aufweisen, und vollends bei den Säuren[3]), deren m sich zwischen 0·001 und 0·9 in Lösungen mittlerer Konzentration bewegt, lässt sich das Gesetz in der älteren Form nicht mehr durchführen, während es unter Berücksichtigung des Dissociationsfaktors m sich vollkommen den Thatsachen anschliesst. Die Summe der Geschwindigkeiten a' und $a^{\cdot}$ bildet somit nur dann die Leitfähigkeit, wenn $m = 1$ ist, d. h. bei unbegrenzter Verdünnung."
Es ist daher nur

$$\mu_\infty = a^{\cdot} + a'. \tag{3a}$$

Um also diese Summe $(a^{\cdot} + a')$ eines Elektrolyten zu bestimmen, müssen wir μ_∞, den **Grenzwert** seiner äquivalenten (molekularen) Leitfähigkeit ermitteln. Dieser ist jedoch experimentell nur bei solchen Elektrolyten bestimmbar, bei denen der Wert m sich bereits in mittlerer Verdünnung der Zahl 1 nähert, bei denen also μ_v sich nur noch um wenige Prozente bei fortschreitender Verdünnung ändert. Solche Verbindungen sind, wie die Messungen von Kohlrausch und namentlich die zahlreichen Messungen von Ostwald, Walden, Loeb und

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **2**, 841.

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **1**, 631. — van't Hoff und Reicher, ibid. **3**, 198. — Jones, ibid. **11**, 110. 529.

[3]) und Basen.

Nernst u. a. zeigen, Salze, welche die Ionen $K^{\cdot}$; $Na^{\cdot}$; $Li^{\cdot}$; Cl'; Br'; NO^3 etc. enthalten, kurz alle diejenigen Elektrolyte, welche bereits innerhalb derselben Klasse dem Gesetze von Kohlrausch auch in der älteren Form folgen.

Ostwalds Valenz-Regel.

Für diese haben Ostwald[1]) und Walden an einem reichlichen Material eine rein empirische Gesetzmässigkeit[2]) ermittelt, welche man durch folgendes Grenzgesetz ausdrücken kann:

$$\frac{d\mu}{dv} = n_1 \cdot n_2 \cdot C_v, \tag{4}$$

wobei n_1 die Wertigkeit des Anions, n_2 die Wertigkeit des Kations und C_v eine Konstante bedeutet, die sich experimentell für alle obengenannten Salze annähernd gleich erwies und nur noch eine Funktion der Verdünnung v ist[3]). μ bedeutet hier stets die **äquivalente** Leitfähigkeit.

Aus dieser Gleichung folgt zunächst in Übereinstimmung mit dem Befunde von Kohlrausch, dass die Verdünnungskurven für Salze verschiedener Wertigkeit einander nicht parallel sind, also nicht das additive Schema der Gl. (2^a) ergeben, sondern mit zunehmender Wertigkeit $(n_1 \cdot n_2)$ steiler werden.

Für alle stark dissociierten Salze kann man Gleichung (4) bei einer gegebenen Verdünnung v in der Nähe des Grenzwertes schreiben[4]) als

$$\mu_\infty - \mu_v = n_1 \cdot n_2 \cdot C_v, \tag{4a}$$

oder:

$$\mu_\infty = n_1 \cdot n_2 \cdot C_v + \mu_v. \tag{5}$$

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 1, 75; 2, 843. — Lehrb. (2. Aufl.) II, 693. 697. — Walden, Diese Zeitschr. 1, 529; 2, 49. — Bredig, ibid. 12, 231. — Barth, Berl. Ber. 25, 324. — Bader, Diese Zeitschr. 6, 317 u. a. — Vergl. auch Windisch, Die Bestimmung des Molekulargewichts 523 ff.

[2]) Vielleicht bringt dieselbe einmal Aufschluss über die bisher noch immer nicht völlig klargestellte theoretische Dissociationsisotherme starker Elektrolyte. —

[3]) Es hat übrigens den Anschein, als wenn $\frac{d\mu}{d}$ um ein geringes mit μ zunimmt bei verschiedenen Salzen, so dass man wohl richtiger $\frac{d\mu}{dv} = n_1 . n_2 . C . \mu_v$ schreiben dürfte. Vergl. Ostwald, Diese Zeitschr. 1, 105.

[4]) In analoger Weise erhält man aus Gleichung (4) auch die ältere Form der Ostwaldschen Regel: $\mu_{1024} - \mu_{32} = n_1 . n_2 . c$, welche schon oft zur Wertigkeitsbestimmung $(n_1 . n_2)$ gedient hat (l. c.).

Berechnung des Grenzwertes μ_∞ aus μ_v.

Aus den Messungen von Kohlrausch sind uns für einige Salze die Grössen μ_∞; μ_v; n_1 und n_2 bekannt, wir können somit für alle Salze nach Gl. (5) bei gewissen Verdünnungen v die zugehörige Konstante C_v ermitteln. Ist letztere bekannt neben n_1 und n_2, so können wir nach Gl. (5) aus einem bei der Verdünnung v gemessenen Werte von μ_v den gewünschten Wert μ_∞ des gemessenen Salzes berechnen. Wir können also auf diesem Wege die schwierige und häufig wegen Zersetzung etc. sogar unmögliche direkte Messung von μ_∞, wie sie Kohlrausch ausführte, umgehen und aus einem bei nicht allzuhoher Konzentration gemessenen Leitfähigkeitswerte von μ_v durch einfache Addition einer tabellarisch einmal festgelegten Konstanten $d_v = n_1 \cdot n_2 C_v$ den Wert μ_∞ extrapolieren. Dieses Verfahren hat bereits Ostwald bei den einwertigen organischen Na-Salzen angewandt[1]).

Durch eine ausgedehnte Ausgleichungsrechnung an dem gesamten vorliegenden experimentellen Material[2]) von Kohlrausch, Ostwald, Walden, Loeb und Nernst, Krannhals u. a., und an den von mir erhaltenen Beobachtungen habe ich für die Konstante d_v der äquivalenten Leitfähigkeit μ_v in analoger Weise folgende Mittelwerte in reziproken Quecksilbereinheiten als Tabelle I bei 25° berechnet. Für diese gilt also die Gleichung:

$$\mu_\infty = d_v + \mu_v. \qquad (5a.)$$

Tabelle I für d_v bei 25°.

Wertigkeit	Entfernung vom Grenzwerte:					
$n_1 . n_2$	d_{32}	d_{64}	d_{128}	d_{256}	d_{512}	d_{1024}
1	14	11	8	6	4	3
2	(25)	21	16	12	8	6
3	(37)	30	23	17	12	8
4	(52)	42	31	23	16	10
5	(62)	53	39	29	21	13
6	(71)	(60)	48	36	25	16

Die erste Vertikalreihe enthält das Produkt $n_1 \cdot n_2$; die rechts davon befindlichen Reihen enthalten in horizontaler Richtung die zugehörigen Werte von d_v für die üblichen Verdünnungen von 32 bis 1024 Lit.

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 2, 840.

[2]) Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 161. — Ostwald, Diese Zeitschr. 1, 79. 97; 2, 840. 901. — Walden, ibid. 1, 529; 2, 49. — Loeb und Nernst, ibid 2, 948. — Krannhals, ibid. 5, 250.

pro g-Äquivalent. Die eingeklammerten Werte sind ungenauer und der Grösse $n_1 \cdot n_2$ bereits weniger proportional, als die andern, wie überhaupt die Abweichungen von der Ostwaldschen Regel, die ja eigentlich nur für sehr kleine Verdünnungsintervalle in der Nähe des Grenzwertes gültig sein dürfte, sichtlich mit steigender Konzentration und abnehmendem Dissociationsgrade wachsen. Im übrigen nähern sich, wie aus der Tabelle I ersichtlich ist, die Werte μ_v für die äquivalente Leitfähigkeit ihrem Grenzwerte μ_∞ asymptotisch.

Die Anwendung der Tabelle I zur Berechnung des äquivalenten Grenzwertes μ_∞ ist einfach: Hat man z. B. für $\frac{1}{2} Na_2SO_4$ die äquivalente Leitfähigkeit μ_{128} bei der Verdünnung von 128 Lit. pro g-Äquivalent gefunden: $\mu_{128} = 107$ in Quecksilbereinheiten, so ist nach Gleichung (5a) für $\frac{1}{2} Na_2SO_4$:

$$\mu_\infty = d_{128} + \mu_{128};$$

da für $\frac{1}{2} Na_2SO_4$ das Produkt $n_1 \times n_2 = 2$ ist, so ist für diesen Wert aus obiger Tabelle I der Wert $d_{128} = 16$ zu entnehmen, mithin

$$\mu_\infty = 16 + 107 = 123,$$

während Kohlrausch den Wert 123 fand. In der folgenden Tabelle habe ich die von Kohlrausch[1]) gefundenen Werte (unter gef.) von μ_∞ mit den nach Tabelle I aus den Werten μ_{128} nach den Messungen desselben Autors berechneten Grössen (unter ber.) von μ_∞ bei 25° zusammengestellt:

	μ_∞ von Kohlrausch gef.	μ_∞ nach Tab. I ber.	Diff.
KJ	141	143	+ 2
KCl	141	142	+ 1
NH_4Cl	140	141	+ 1
$AgNO_3$	126	126	± 0
$NaCl$	120	120	± 0
$NaNO_3$	114	116	+ 2
$LiCl$	112	110	− 2
$^1/_2 K_2SO_4$	148	(144)	− 4
$^1/_2 BaCl_2$	133	134	+ 1
$^1/_2 Ba(NO_3)_2$	129	128	− 1
$^1/_2 Na_2SO_4$	123	123	± 0
$^1/_2 ZnCl_2$	121	124	+ 3
$^1/_2 Li_2SO_4$	113	113	± 0
$KC_2H_3O_2$	109	110	+ 1

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 128. 223.

Die Übereinstimmung dürfte genügen, wenn man bedenkt, dass obige Tabelle I den Leitfähigkeitswerten von ungef. 250 Salzen der verschiedensten Art angepasst wurde und sowohl das Gesetz von Kohlrausch wie die Ostwaldsche Regel, auf denen die gegebene Berechnung beruht, nur ein Grenzgesetz für sehr starke Verdünnung ist. Bei Vergleichung analoger Salze, wie sie meist in dieser Arbeit in Frage kommen wird, dürfte selten ein Fehler über 1% der Leitfähigkeit begangen werden. Übrigens schliessen sich selbst Chrom- und Aluminium-Sulfat mit $n_1 \cdot n_2 = 6$ noch der obigen Tabelle I an.

Abweichungen.

Selbstverständlich ist auch Tabelle I nicht anwendbar auf Salze, welche beim Verdünnen in wässeriger Lösung hydrolytisch[1]) zerfallen oder sonst auf irgend eine Weise sich zersetzen, wie z. B. ein Teil der komplexen Salze. Die Hydrolyse ist meistens leicht erkennbar; z. B. bei den Chlorhydriden schwacher Basen durch die saure Reaktion mit Methylorange, bei den Alkalisalzen schwacher Säuren durch die Rötung von Phenolphtaleïn, häufig auch durch abnorme Werte der Leitfähigkeit, durch Katalyse von Methylacetat, Spektralerscheinungen etc.

Ebensowenig ist Tabelle I auf Salze anwendbar, welche bei starken Verdünnungen noch wenig dissociiert sind oder Überführungsanomalien zeigen, wie die *Hg*-Salze und die *Cd*-Verbindungen, aus demselben Grunde auch nicht auf Säuren und Basen.

Hierher gehören auch die von Walden[2]) untersuchten *Mg*-Salze der mehrwertigen organischen Säuren, welche in merkwürdiger Weise von dem Gesetze von Kohlrausch und der Ostwaldschen Regel abweichen, wie G. Wiedemann[3]) mit Recht hervorhebt. So leitet z. B. die bernsteinsaure Magnesia ganz erheblich besser wie das malonsaure Magnesiumsalz, während sich die neutralen Natriumsalze dieser Säuren gerade umgekehrt verhalten[4]). Auch der Wert $\frac{d\mu}{dv}$ ist bei diesen *Mg*-Salzen trotz der Gleichheit von $n_1 \cdot n_2$ gänzlich verschieden, während $\frac{d\mu}{dv}$ bei den *Na*-Salzen derselben Säuren mit Tab. I und mit Ostwalds Valenzregel ziemlich übereinstimmende Werte zeigt[4]).

---

[1]) Vergl. Walker, Diese Zeitschr. **4**, 334. 321. — Arrhenius, ibid. **5**, 20. — Shields, ibid. **12**, 167. — Ostwald, ibid. **9**, 592. 594. — Lellmann und Gross, Lieb. Ann. **263**, 290ff. — Lellmann und Schliemann, ibid. **274**, 156ff.

[2]) Walden, Diese Zeitschr. **1**, 536—539.

[3]) G. Wiedemann, Elektrizität (2. Aufl.) I, 643.

[4]) Vergl. diese Abhandlung S. 222.

Die mir zuerst von Herrn Prof. Ostwald ausgesprochene Vermutung, dass diese *Mg*-Salze sehr verschiedenen Dissociationsgrad besitzen, also nach Gleichung (3) und nicht nach Gleichung (3a) beurteilt werden müssen, lieferte den Schlüssel für jene Anomalien.

Besonders wird aber diese Annahme durch die auffallende Thatsache unterstützt, dass die äquivalente Leitfähigkeit der *Mg*-Salze dieselbe abnorme Reihenfolge besitzt, wie diejenige der sauren *Na*-Salze [1]). (Es wurde in nachstehenden Daten die konzentrierteste Lösung der *Mg*-Salze gewählt, um die abnormen Unterschiede recht hervortreten zu lassen. Aus demselben Grunde wählte ich für die sauren *Na*-Salze die verdünnteste Lösung. Die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten gehen gerade in entgegengesetzter Richtung, wie die konzentrierten Lösungen der sauren *Na*-Salze zeigen.)

	μ_{32} des neutralen *Mg*-Salzes	μ_{1024} des sauren *Na*-Salzes
von Citronensäure	20	95 (Disalz)
Malonsäure	35	98
Äpfelsäure	45	101
Weinsäure	51	132
o-Nitrophtalsäure	52	137

Bekanntlich ist das Verhalten der sauren *Na*-Salze [2]) bereits durch die sehr verschieden starke Dissociation des zweiten Karboxylwasserstoffes erklärt worden, die auch von Trevor mit Hilfe der Inversionsmethode beobachtet und von Noyes durch eine spezifische Dissociationskonstante *c* definiert worden ist. Auch diese Konstanten *c* der sauren *Na*-Salze weisen (mit einer einzigen ebenso erklärlichen [3]) Ausnahme bei Maleïnsäure) dieselbe Reihenfolge auf wie die Leitfähigkeit der entsprechenden neutralen *Mg*-Salze:

	μ_{32} des *Mg*-Salzes	*c* des sauren *Na*-Salzes
von Malonsäure	35	0·75
Maleïnsäure	(54)	0·55
Bernsteinsäure	59	2·3
Mesakonsäure	64	6·3
Fumarsäure	67	20

[1]) Walden, Diese Zeitschr. 8, 446.

[2]) Walden l. c. — Ostwald, Diese Zeitschr. 9, 558. — Trevor, Diese Zeitschr. 10, 32. — Noyes, Diese Zeitschr. 11, 495.

[3]) Wahrscheinlich bringt hier schon die erste Dissociationsstufe eine merkliche sekundäre Störung in den Wert von μ_{32} für das *Mg*-Salz, da Maleïnsäure bereits in Bezug auf das erste Karboxyl eine sehr starke Säure ist im Gegensatz zu den andern genannten Säuren.

Es hat also thatsächlich den Anschein, als wenn die Dissociationskonstante eines Elektrolyten bestimmt wäre durch das Produkt (oder die Summe) zweier Konstanten, von denen die eine nur vom Anion und die andere nur vom Kation abhängt[1]). Es würden somit zwei Salzreihen mit einem gemeinsamen Ion (*Ac''*), wie die obigen, dieselbe Reihenfolge der Dissociationsgrade besitzen. Es wäre dann erklärlich, warum die Dissociationsgrade der Salze $Mg^{\cdot}_{1/2} | Ac'$ und $H | Ac'$ dieselbe Reihenfolge bei denselben Säuren zeigen, wobei *Ac'* den bereits einwertig ionisierten Rest einer zweiwertigen Säure und der Strich | den Ort der für beide Salzreihen analogen zweiten Dissociation bezeichnet. Auch folgt wohl aus der obigen Parallelreihe, dass die zweite Ionisierung der *Mg*-Salze viel weniger vollständig ist, als die erste Ionisierung. Auch diese Erscheinung war bereits durch das Verhalten der freien mehrwertigen Säuren und der sauren Salze wahrscheinlich gemacht[2]), bei denen auch die zweite Ionisierung bei grosser „Nähe" der Ladungen erheblich schwerer eintritt, als die erste.

Nach der Atomtheorie wäre die Dissociation des Salzes *MgAc* mit zweiwertiger Säure (H_2Ac) folgendermassen ausgedrückt:

Auf der ersten Stufe der Ionisierung existieren nebeneinander die vier Ionenarten:

$$Mg^{\cdot\cdot} \qquad \begin{matrix} 'Ac \\ 'Ac \end{matrix}\!\!>\! Mg \quad \text{und} \quad Ac \!<\!\! \begin{matrix} Mg^{\cdot} \\ Mg^{\cdot} \end{matrix} \qquad ''Ac.$$

Hier wandert also, wie bei komplexen Salzen, ein Teil von Magnesium zur Anode und ein Teil von *Ac* zur Kathode, während bei der vollständigen zweiten Stufe der Ionisierung nur die Ionen

$$Mg^{\cdot\cdot} \quad \text{und} \quad Ac''$$

existieren würden.

Daher ist es auch erklärlich, warum sich gerade die Überführungszahlen solcher mehrwertiger Salze wie $MgSO_4$, $CuSO_4$ etc. so stark mit der Verdünnung ändern, da sich die Art der Ionen hier ähnlich wie bei den Kadmiumsalzen, wenn auch nicht so erheblich, ebenfalls mit der Verdünnung ändert. Ähnliches gilt, mutatis mutandis, wenn auch nicht in so hohem und daher in verdünnten Lösungen nicht sehr störendem Masse, z. B. für die *Ca*- oder *Mg*-Salze einwertiger Säuren und die *Na*- oder *Ag*-Salze[3]) zweiwertiger Säuren. Wir sehen

---

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 791; diese Zeitschr. 3, 416 u. f. — Noyes, Diese Zeitschr. 12, 163.

[2]) Vergl. Fussnote [2]) S. 201.

[3]) Loeb und Nernst, Diese Zeitschr. 2, 963.

hier einen interessanten und kontinuierlichen Übergang von der unvollständigen Ionisierung mehrwertiger Salze zu den komplexen Salzen mit negativer Überführung[1]), der vielleicht einmal Aufklärung über das Wesen der Ionisierung bringen kann.

Über obige Thatsachen äussert sich bereits Hittorf[2]) mit prächtiger Klarheit: „Die Verhältnisse, welche von der Zunahme des Wassers abhängen und bei den Verbindungen der Metalle aus der **Magnesia**gruppe auf die Überführungen so wesentlich einwirken, müssen bei den Kalium- und Ammoniumsalzen so gut wie fehlen. Dadurch werden wir auf chemische Veränderungen der Konstitution unserer Elektrolyte, die mit wachsender Menge des Wassers eintreten, hingewiesen."

Ebenso zeigen die neuesten Löslichkeitsstudien von A. A. Noyes[3]), dass die Salze mehrwertiger Metalle vorwiegend nur erststufig ionisiert sind (in $Mg^{\cdot\cdot}$; Cl'; $ClMg^{\cdot}$). Es existiert mithin in den Lösungen obiger organischer Mg-Salze noch eine erhebliche Menge nur erststufig ionisierter „komplexer" Ionen. Die Abweichung der Mg-Salze vom additiven Schema der Leitfähigkeit selbst in verdünnten Lösungen findet also eine mit bekannten Thatsachen gut vereinbare Erklärung in der Annahme, dass sie sich mit ihren ungleichförmigen Dissociationsgraden in der zweiten Ionisierungsstufe schon ähnlich wie die schwachen Elektrolyte verhalten. Eine eingehendere Untersuchung dieser Erscheinungen würde grosses Interesse haben. Das gleiche, wenn auch in geringerem Masse, dürfte von den Salzen $CuSO_4$; $ZnSO_4$; $MgSO_4$ gelten[4]), bei welchen sich auch bereits Abweichungen vom Gesetze von Kohlrausch zeigen (die Verdünnungskurven für $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ schneiden sich nämlich) und bei welchen der von Kohlrausch gefundene Wert von μ_∞ um ca. 5 bis 6 Einheiten höher ist, als sich aus μ_v nach der Ostwaldschen Regel resp. Tab. I berechnet[5]). Jedenfalls hat auch hier μ_v zu kleine Werte wegen zu rascher Abnahme der Dissociation mit steigender Konzentration. Auch Cu-Acetat verhält sich nach Arrhenius ähnlich und ebenso scheinen selbst einwertige Salze in konzentrierteren Lösungen ebenfalls verschiedene Dissociationsgrade m bei gleicher Verdünnung und zwar bei gleichem Kation auch in der

---

[1]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 616. Siehe auch über „Koordinationszahl" Werner, Diese Ztschr. **12**, 35; ferner Wildermann, Ber. **26**, 1773.

[2]) Pogg. Ann. **106**, 385.

[3]) Diese Zeitschr. **9**, 618—620.

[4]) Vergl. Wershofen, Diese Zeitschr. **5**, 521.

[5]) Doch kann hier vielleicht auch Hydrolyse mitwirken.

Reihenfolge der freien Säuren zu besitzen. Vergleiche die Silbersalze nach Noyes[1]).

Bei noch stärkeren Konzentrationen als 32 Liter dürfte neben der Verschiedenheit der Dissociationsgrade auch der Einfluss der inneren Reibung[2]) bei verschiedenen Lösungen auf das Gesetz von Kohlrausch und Ostwalds Regel beginnen.

Die Grenzwerte.

Die Ostwaldsche Regel und Tabelle I wird daher bei mehrwertigen Salzen und in konzentrierteren Lösungen nur mit einiger Vorsicht zur Berechnung von μ_∞ aus μ_v zu verwenden sein, aber im allgemeinen stets brauchbare und vor allem vergleichbare Resultate für ein- und mehrwertige Salze der üblichen einwertigen Ionen $K^\cdot$, $Na^\cdot$, Cl', NO'_3 etc. mit starker Ionisierungstendenz[3]) liefern. Da fast jedes Ion mit einem dieser letztgenannten Ionen zu einem Salze verbunden werden kann, welches bei erreichbarer Verdünnung nahezu vollständig dissociiert ist, so dürfte sich wohl für jedes Ion ein solches passendes Salz messen lassen, für welches dann μ_∞ aus dem gemessenen Werte μ_v nach Tabelle I berechnet werden kann. Es ist denn auch die in den nachstehenden Tabellen II verzeichnete Messung von μ_v zumeist an Chlorhydriden der Basen und an Na- resp. K-Salzen der Säuren ausgeführt und aus ihnen nach Tabelle I der Grenzwert μ_∞ für ihre äquivalente Leitfähigkeit berechnet worden.

Die von mir ausgeführten Messungen erstrecken sich hauptsächlich auf die äquivalente Leitfähigkeit von ungefähr 100 Chlorhydriden organischer Basen, zunächst um zu prüfen, wie weit die von Ostwald bei den organischen Anionen gefundenen Regelmässigkeiten der Ionenbeweglichkeit auch für die organischen Kationen gelten. Ferner habe ich meine Messungen noch auf eine Reihe neutraler Dichlorhydride und Dinatriumsalze zweiwertiger organischer Kationen und Anionen ausgedehnt, um auch mehrwertige Ionen mit einander vergleichen zu können. Ebenso wurden die Na-Salze der Cyanamide und einige andere anorganische und organische Salze untersucht, welche die stöchiometrischen Daten der früheren Autoren vervoll-

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 163. — Nachtrag: Vergl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. **50**, 405 (Gregory Note).

[2]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **104**, 170. Elektrizität II, 942. 946. 953. — Long: Wied. Ann. **9**, 622. — Ostwald, Diese Zeitschr. **2**, 282. — Arrhenius, Diese Zeitschr. **9**, 487; **10**, 51. — Abegg, Diese Zeitschr. **11**, 248.

[3]) Vergl. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 789.

ständigen sollten. Im ganzen habe ich die äquivalente Leitfähigkeit von ungefähr 150 bisher noch nicht untersuchten Salzen in wässeriger Lösung bei 25° 00 gemessen.

Einige Präparate sind mir von den Herren Brauner (21), Curtius (86. 124. 125), Drechsel (120—123. 226), Euler (236), Gabriel (14), Landolt (80), C. Liebermann (66), Löwenherz (245), Michaelis (85), Michels (232), Nernst und Wallach (58), W. Will (88. 89) in liebenswürdiger Weise gütigst zur Verfügung gestellt worden, wofür ich denselben an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Die übrigen Salze habe ich, soweit sie nicht käuflich oder in der hiesigen Sammlung vorhanden waren, selbst dargestellt (wie z. B. die recht unangenehmen Derivate der Phosphonium-, Arsonium-, Stibonium- und Tellurinreihe) und einer sorgfältigen Reinigung unterworfen. Der grösste Teil wurde vor der Messung der Analyse auf mindestens einen Bestandteil und der genauen Prüfung auf neutrale Reaktion mit geeigneten Indikatoren unterworfen und stets nur bei genügender Reinheit verwendet. Eine besondere Schwierigkeit lag zuweilen in der Darstellung völlig neutraler Salze, die oft äusserst hygroskopisch waren.

Die Konzentration $\left(\frac{1}{v}\right)$ der Lösungen wurde bei den Chlorhydriden zumeist durch Titrieren mit $\frac{1}{32}$ Silbernitrat und $\frac{1}{32}$ Rhodanammonium nach Volhard[1]), bei den Natriumsalzen der organischen Säuren zumeist durch genaues Neutralisieren einer $\frac{1}{32}$ normalen Natronlauge mit fester Säure, seltener durch Einwägen fester Substanz bestimmt. Die Silbernitratlösung wurde wiederholt gegen eine gewogene Menge $NaCl$, und die aus metallischem Natrium und möglichst kohlensäurefreiem Wasser[2]) hergestellte Natronlauge gegen eine gewogene Menge Bernsteinsäure mit Phenolphtaleïn eingestellt. Ausserdem wurde noch die $\frac{1}{32}$ Silberlösung wiederholt mit der $\frac{1}{32}$ Natronlauge durch Titrieren mit $\frac{1}{32}$ Salzsäure und Rhodanammonium (und Eisenalaun) einerseits, resp. mit Phenolphtaleïn (und Methylorange) andererseits verglichen. So konnte die Verdünnung v mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von 0·2% bestimmt werden.

Für die Messung der Leitfähigkeit wurde die bekannte vortreffliche Methode von Kohlrausch mit Wechselstrom und Telephon in der von Ostwald[3]) beschriebenen Form angewandt, welche bei

[1]) Es ist hierbei aber nötig, das gefällte Chlorsilber vor dem Zurücktitrieren mit Rhodanammon durch Filtration zu entfernen.

[2]) das man am besten nicht durch Kochen, sondern durch Einleiten von CO_2-freier Luft in gutes destilliertes Wasser gewinnt. — F. Kohlrausch, Wied. Ann. **44**, 583. — Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 643.

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 561; Lehrbuch II, 628; Hand- und Hilfsbuch 266 u. f.

meinen Versuchen eine Genauigkeit von 0·2 % zeigt. Die Kapazität des Widerstandsgefässes wurde in geeigneten Zeitintervallen mit einer wiederholt erneuerten, genau eingewogenen $\frac{1}{50}$ normalen KCl-Lösung bestimmt, deren äquivalente Leitfähigkeit bei 25° 00 nach Kohlrausch $\mu_{50} = 129{\cdot}7$ in reziproken Quecksilbereinheiten beträgt. Die Kapazität erwies sich innerhalb der Fehlergrenzen dauernd konstant.

Das zur Regulierung der Temperatur benutzte Thermometer wich bei 25° nur um 0°03 von einem in der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Instrumente ab, mit welchem es wiederholt und zu verschiedenen Zeiten verglichen wurde.

Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers, welche zwischen 2 bis $4 \cdot 10^{-6}$ schwankte, nicht selten auch kleiner war, wurde nach jeder Versuchsreihe bestimmt und zumeist in der bekannten Weise vollständig in Abzug gebracht[1]).

In der ersten Zeit wurde jede Substanz in zwei unabhängigen Lösungen in je zwei Versuchsreihen gemessen, später wurde auch das Mittel aus zwei Versuchsreihen an einer Lösung genügend genau gefunden.

Die Fehler der in den folgenden Tabellen angegebenen Werte für die äquivalente Leitfähigkeit μ_v dürften daher in den von mir gemessenen Fällen die Grösse von 1 % nicht überschreiten. Zur Beurteilung der Genauigkeit seien hier einige von mir angestellte Messungen mit denen anderer Beobachter verglichen:

	$v = 32$	64	128	256	512	1024	
Chlorammonium	127·4	129·8	133·1	134·5	136·8	138·0	*Kohlrausch*
	126·3	129·8	132·8	135·0	136·4	137·9	
Chlorkalium	127·8				136·8	137·8	*Kohlrausch*
	126·6				136·8	138·1	
Chloressigsaures Natrium	73·7	76·2	78·6	80·7	82·3	84·9	*Ostwald*
	73·0	76·2	78·8	80·8	82·8	85·4	
Äpfelsaures Natrium	82		91		98	101	*Walden*
	82		91		97	100	
Brenzweinsaures Natrium	78·2	82·8	86·4	89·5	92·2	94·2	*Walden*
	78·4	82·7	86·7	90·3	92·3	94·7	

Ferner habe ich versucht, hier auch die bereits publizierten Messungen der zuverlässigsten Beobachter auf diesem Gebiete zusammenzustellen und event. auf 25° 00 umzurechnen, soweit sie als Material zur Berechnung von Ionengeschwindigkeiten dienen können.

In den folgenden Tabellen II sind demnach verzeichnet:

in der ersten Vertikalreihe die laufende Nummer und der Name des gemessenen Elektrolyten,

[1]) Vergl. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch 280.

in der zweiten seine chemische Formel, entsprechend dem in Rechnung gesetzten Äquivalentgewicht,
in der dritten der Name des Beobachters[1]) (Beob.),
in der vierten die zugehörige Litteraturangabe (L.),
in der fünften, sechsten, siebenten, achten, neunten und zehnten die bei 25°00 beobachteten Werte der äquivalenten Leitfähigkeit μ_v (über jeder Vertikalreihe steht als Index von μ die entsprechende Verdünnungszahl in Litern pro g-Äquiv.), bezogen auf ein g-Äquivalentgewicht pro ccm., welches 96540 Coulomb fortführt. Die Salze sind nach Gruppen zusammengestellt und meist nach Wertigkeit, Typus, Zahl der C-Atome etc. geordnet,
in der elften Vertikalreihe der Wert $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$ zur Beurteilung der Ostwaldschen Valenzregel,
in der zwölften der aus den linksstehenden Reihen berechnete Grenzwert μ_∞ bei 25° 0. Derselbe wurde übrigens nicht direkt nach den abgerundeten Werten der Tabelle I berechnet, sondern mit Hilfe von hier nicht wiedergegebenen Tabellen, welche für das individuelle Verhalten $\frac{d\mu}{dv}$ der einzelnen Gruppen aufgestellt wurden und die Mittelwerte von d_v bis auf die erste Dezimale enthielten. Der Unterschied beider Rechnungsmethoden ist nicht gross und übersteigt meist nur bei den grössten Werten von d_v die Versuchsfehler. Tabelle I soll vielmehr hauptsächlich dazu dienen, um aus dem in folgenden Tabellen gegebenen Grenzwerte μ_∞ (resp. $a' + a^\cdot$ in Tabelle III) den Wert μ_v der äquivalenten Leitfähigkeit für Salze beliebiger Ionenkombination annähernd nach Gleichung (5a) resp. (3a) rückwärts zu berechnen. Für engere stöchiometrische Vergleiche, die ohnehin meist nur innerhalb derselben Gruppe zwischen zwei Salzen mit einem gemeinsamen Ion stattfinden werden, haben beide Rechnungsmethoden gleichen Wert, da solche Vergleiche ja eigentlich nur die Unterschiede zwischen den Werten μ_v wiedergeben sollen[2]).

Die letzte Vertikalreihe ist für Bemerkungen über ev. Hindernisse der Berechnung von μ_∞ bestimmt. Hier bedeutet H = Hydrolyse, Z = Zersetzung. Dementsprechend sind zweifelhafte Werte oder auch nur solche, welche ein geringeres Gewicht haben, als die Durchschnittswerte, eingeklammert.

[1]) Hier bedeuten die Abkürzungen: *B.* Barth, *K.* Kohlrausch, *Ki* Kistiakowsky, *Kr.* Krannhals, *L.* u. *N.* Loeb und Nernst, *O.* Ostwald, *W.* Walden, *We.* u. *Mi.* Werner und Miolati. Fehlen einer Angabe bedeutet „eigene Messung“.

[2]) Vergl. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 676.

Tabelle II. Werte von μ_v und μ_∞ bei 25°.

A. Salze einwertiger Kationen.

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	Δ	μ_∞
a. anorganische Salze:											
1. Lithiumchlorid	*Li.Cl*	*O.*	Lehrb. II. 753	97·4	99·9	103·0	105·4	107·5	108·9	11·5	110·0
		K.	Wied. **26.** 195	96·8		102·3		105·9	107·0	10·2	
2. Natriumchlorid	*Na.Cl*	*O.*	Lehrb. II. 742	106·6	109·7	112·4	113·9	117·2	118·5	11·9	119·4
		W.	Diese Z. **2.** 59	107·2	110·3	112·6	114·7	116·6	117·8	10·6	
		K.	Wied. **26.** 195	107·1		112·4		116·4	117·6	10·5	
				126·6	130·3	133·0	135·4	136·8	138·1	11·5	
3. Kaliumchlorid	*K.Cl*	*Kr.*	D. Z. **5.** 254	126·0	128·4	131·4					140·8
		O.	Lehrb. II. 732	127·3	130·8	133·6	136·7	138·8	139·9	12·6	
		K.	Wied. **26.** 195	127·8				136·8	137·8	10·0	
4. Rubidiumchlorid	*Rb.Cl*			129·0	132·5	136·0	138·4	139·6	141·1	12·1	143·7
5. Cäsiumchlorid	*Cs.Cl*			128·6	132·7	136·1	138·8	140·2	141·8	13·2	143·8
6. Silbernitrat	$Ag.NO_3$	*K.*	Wied. **26.** 195	110·5	115·6	117·3		121·9	123·3	12·8	124·2
		L. u. *N.*	D. Z. **2.** 962	109·5	115·1	118·1		121·4	123·1	13·6	
7. Thalliumnitrat	$Tl.NO_3$	*Noyes*	D. Z. **6.** 247	121·0	125·4	129·0	130·9	132·2	133·5	12·5	134·6
8. Karbonatotetraminkobaltbromid	$(NH_3)_4Co(CO_3).Br$	*We.u.Mi.*	D. Z. **12.** 46.			98·7	101·4	103·6	106·1		(107·7)
b. Salze organischer *N*-Basen:											
				126·3	129·8	132·8	135·0	136·4	137·9	11·6	140·6
9. Chlorammonium	$NH_4.Cl$	*K.*	Wied. **26.** 195	127·4	129·8	133·1	134·5	136·8	138·0	10·6	
10. Methylaminchlorhydrid	$(CH_3)NH_3.Cl$			113·4	116·9	119·9	122·6	123·8	125·1	11·7	127·8
11. Guanidinchlorhydrid	$(NH_2)_2C:NH_2.Cl$			106·1	109·6	112·4	114·6	115·7	117·1	11·0	120·0
12. Äthylaminchlorhydrid	$(C_2H_5)NH_3.Cl$			102·9	106·6	109·2	111·4	112·9	114·3	11·4	117·0
13. Dimethylaminchlorhydrid	$(CH_3)_2NH_2.Cl$			106·3	109·7	112·6	114·8	116·2	117·5	11·2	120·3
14. β-Bromäthylaminbromhydrid	$(C_2H_4Br)NH_3.Br$			98·0	101·7	104·9	107·0	108·4	109·7	11·7	112·4
15. Propylaminchlorhydrid	$(C_3H_7)NH_3.Cl$			96·2	99·6	102·6	104·8	106·1	107·5	11·3	110·3
16. Isopropylaminchlorhydrid	$(C_3H_7)NH_3.Cl$			96·1	99·6	102·5	104·7	106·1	107·3	11·2	110·2
17. Allylaminchlorhydrid	$(C_3H_5)NH_3.Cl$			97·6	101·0	103·9	106·2	107·6	109·2	11·6	111·7
18. Trimethylaminchlorhydrid	$(CH_3)_3NH.Cl$			102·7	106·5	109·5	111·9	113·4	114·6	11·9	117·2

19. Isobutylaminchlorhydrid	$(C_4H_9)NH_3\ Cl$			92·4	95·9	98·9	100·9	102·3	103·8	11·4	106·5
20. Methyläthylkarbinaminchlorhydrid	" "			92·0	95·7	98·9	100·9	102·5	103·8	11·8	106·4
21. Trimethylkarbinaminchlorhydrid	" "			92·3	95·9	99·3	101·3	103·0	101·2	11·9	106·8
22. Diäthylaminchlorhydrid	$(C_2H_5)_2NH_2.Cl$			92·0	95·5	98·6	100·8	102·4	103·7	11·7	106·3
23. Tetramethylammoniumchlorid	$(CH_3)_4N.Cl$			99·1	102·9	106·0	108·4	109·9	111·4	12·3	113·8
24. Jodmethyltrimethylammoniumchlorid	$(CH_2J)(CH_3)_3N.Cl$			92·6	96·7	100·2	102·2	103·9	105·2	12·6	107·4
25. Isoamylaminchlorhydrid	$(C_5H_{11})NH_3.Cl$			90·3	93·6	96·5	98·5	99·8	101·3	11·0	104·1
26. Piperidinchlorhydrid	$(C_5H_{10}):NH_2.Cl$			92·0	95·5	98·4	100·5	101·8	103·3	11·3	106·0
27. Methyldiäthylaminchlorhydrid	$(CH_3)(C_2H_5)_2NH.Cl$			91·7	95·5	98·3	100·5	102·0	103·2	11·5	106·0
28. Neurinchlorhydrid	$(C_2H_3)(CH_3)_3N.Cl$			97·3	101·0	104·5	106·5	108·1	109·6	12·3	112·0
29. Trimethyläthylammoniumchlorid	$(C_2H_5)(CH_3)_3N.Cl$			96·1	99·9	103·0	105·1	106·7	108·0	11·9	110·6
30. β-Chloräthyltrimethylammoniumchlorid	$(C_2H_4Cl)(CH_3)_3N.Cl$			92·8	96·8	99·9	101·9	103·5	105·0	12·2	107·5
31. β-Bromäthyltrimethylammoniumchlorid	$(C_2H_4Br)(CH_3)_3N.Cl$			91·5	95·7	99·0	100·8	102·5	104·0	12·5	106·4
32. Dipropylaminchlorhydrid	$(C_3H_7)_2NH_2.Cl$			86·1	89·9	92·8	95·0	96·8	97·9	11·8	100·6
33. Triäthylaminchlorhydrid	$(C_2H_5)_3NH.Cl$			88·3	92·3	95·2	97·4	98·9	100·2	11·9	102·8
34. Pyridinchlormethylat	$(CH_3)(C_5H_5)N.Cl$			99·7	103·8	106·8	109·1	110·6	112·2	12·5	114·5
35. Trimethylallylammoniumchlorid	$(CH_3)_3(C_3H_5)NCl$			93·9	97·5	101·0	103·0	104·3	105·3	11·4	108·3
36. Trimethylpropylammoniumchlorid	$(CH_3)_3(C_3H_7)N.Cl$			91·9	95·8	98·8	101·0	102·4	103·6	11·7	106·4
37. Dimethyldiäthylammoniumchlorid	$(CH_3)_2(C_2H_5)_2N.Cl$			93·8	97·6	100·9	103·1	104·5	105·9	12·1	108·4
38. Benzylaminchlorhydrid	$(C_7H_7)NH_3.Cl$			90·7	93·9	96·8	98·6	99·9	101·4	10·7	104·4
39. Pyridinchloräthylat	$(C_2H_5)(C_5H_5)N.Cl$			94·6	98·6	101·4	103·4	104·6	106·0	11·4	108·9
40. Pikolinchlormethylat	$(CH_3)(C_6H_7)N.Cl$			94·4	98·5	101·6	103·6	105·0	106·6	12·2	109·1
41. Trimethylisobutylammoniumchlorid	$(CH_3)_3(C_4H_9)N.Cl$			89·7	93·5	96·5	98·6	100·0	101·2	11·5	104·1
42. Methyltriäthylammoniumchlorid	$(CH_3)(C_2H_5)_3N.Cl$			90·2	94·0	97·0	99·2	100·6	102·0	11·8	104·6
43. Jodmethyltriäthylammoniumchlorid	$(CH_2J)(C_2H_5)_3N.Cl$			86·1	90·0	93·5	95·8	97·2	98·6	12·5	101·0

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	Δ	μ_∞
44. α-Lutidinchlormethylat	$(CH_3)(C_7H_9)N.Cl$			90·8	94·7	97·9	99·9	101·5	103·0	12·2	105·4
45. α-Pikolinchloräthylat	$(C_2H_5)(C_6H_7)N.Cl$			90·6	94·5	97·6	99·9	101·4	103·0	12·4	105·3
46. Koniinchlorhydrid	$(C_8H_{16})NH_2.Cl$			84·1	87·9	90·8	92·7	93·8	94·9	10·8	98·2
47. Diisobutylaminchlorhydrid	$(C_4H_9)_2NH_2.Cl$			82·6	86·5	89·3	91·5	93·8	94·4	11·8	97·1
48. Trimethylisoamylammoniumchlorid	$(CH_3)_3(C_5H_{11})N.Cl$			86·7	90·3	93·3	95·6	97·0	98·2	11·5	101·0
49. Teträthylammoniumchlorid	$(C_2H_5)_4N.Cl$			88·2	91·8	94·8	96·8	98·2	99·5	11·3	102·4
50. Trimethylphenylammoniumchlorid	$(CH_3)_3(C_6H_5)N.Cl$			90·1	93·9	97·0	99·0	100·5	101·6	11·5	104·5
51. Tripropylaminchlorhydrid	$(C_3H_7)_3NH.Cl$			81·2	85·2	88·4	90·5	91·7	93·0	11·8	95·8
52. Triäthylallylammoniumchlorid	$(C_2H_5)_3(C_3H_5)N.Cl$			87·3	91·4	94·2	96·0	97·4	98·9	11·6	101·7
53. Triäthylpropylammoniumchlorid	$(C_2H_5)_3(C_3H_7)N.Cl$			85·1	89·1	92·2	94·4	95·7	97·0	11·8	99·7
54. Chinolinchlormethylat	$(CH_3)(C_9H_7)N.Cl$			92·0	95·9	99·0	101·1	102·9	104·4	12·4	106·7
55. Isochinolinchlormethylat	$(CH_3)(C_9H_7)N.Cl$			92·4	96·1	99·0	101·1	102·6	104·6	12·2	106·8
56. Dimethyläthylphenylammoniumchlorid	$(CH_3)_2(C_2H_5)(C_6H_5)N.Cl$			88·4	92·4	95·4	97·4	99·1	100·8	12·4	103·1
57. Phenokollchlorhydrid	$(C_{10}H_{12}O_2N)NH_3.Cl$			82·4	86·1	88·7	90·6	92·1	93·0	10·6	96·3
58. Menthylaminchlorhydrid	$(C_{10}H_{19})NH_3.Cl$			82·0	85·8	88·7	90·8	92·0	93·4	11·4	96·2
59. Diisoamylaminchlorhydrid	$(C_5H_{11})_2NH_2.Cl$			80·2	83·8	86·9	88·9	90·3	91·6	11·4	94·4
60. Triäthylisobutylammoniumchlorid	$(C_2H_5)_3(C_4H_9)N.Cl$			84·8	88·8	91·9	93·9	95·1	96·4	11·6	99·3
61. Triäthylisoamylammoniumchlorid	$(C_2H_5)_3(C_5H_{11})N.Cl$			82·2	85·9	88·7	91·1	92·4	93·7	11·5	96·5
62. Trimethyl-α-Naphtylammoniumchlorid	$(CH_3)_3(C_{10}H_7)N.Cl$			86·6	90·1	93·0	95·1	96·7	98·3	11·7	100·8
63. Trimethyl-β-Naphtylammoniumchlorid	$(CH_3)_3(C_{10}H_7)N.Cl$			86·5	90·2	93·1	94·9	96·3	97·8	11·3	100·6
64. Morphinchlorhydrid	$(C_{17}H_{19}O_3)NH.Cl$			78·4	82·5	85·7	87·8	89·2	90·7	12·3	93·2
65. Kokaïnchlorhydrid	$(C_{17}H_{21}O_4)NH.Cl$			79·7	83·4	86·4	88·6	89·9	91·7	12·0	94·1
66. Rechtskokaïnchlorhydrid	$(C_{17}H_{21}O_4)NH.Cl$			78·9	82·9	85·9	88·2	89·6	90·8	11·9	93·5
67. Morphinchlormethylat	$(C_{17}H_{19}O_3)(CH_3)N.Cl$			79·2	83·2	86·6	88·9	90·4	91·7	12·5	94·1
68. Kodeïnchlorhydrid	$(C_{18}H_{21}O_3)NH.Cl$			78·3	82·7	86·1	87·9	89·8	91·0	12·7	93·4
69. Akonitinchlorhydrid	$(C_{32}H_{43}O_{11})NH.Cl$			72·4	76·4	79·5	81·6	82·8	83·9	11·5	86·9

c. Salze organischer *P*-Basen:

70. Tetramethylphosphoniumchlorid	$(CH_3)_4P.Cl$			95·0	98·8	102·1	104·5	106·0	107·4	12·4	109·8
71. Teträthylphosphoniumchlorid	$(C_2H_5)_4P.Cl$			86·2	89·9	93·2	95·4	97·2	98·3	12·1	100·8
72. Methyltriphenylphosphoniumchlorid	$(CH_3)(C_6H_5)_3P.Cl$			80·2	84·0	86·8	88·7	89·9	91·3	11·1	94·3
73. Äthyltriphenylphosphoniumchlorid	$(C_2H_5)(C_6H_5)_3P.Cl$			79·6	83·4	86·0	88·2	89·2	90·6	11·0	93·6
74. Propyltriphenylphosphoniumchlorid	$(C_3H_7)(C_6H_5)_3P.Cl$			78·6	82·6	85·5	87·5	88·8	89·0	11·4	93·0
75. Isoamyltriphenylphosphoniumchlorid	$(C_5H_{11})(C_6H_5)_3P.Cl$			77·1	81·2	83·8	85·7	87·1	88·5	11·4	91·4
76. Triphenylbenzylphosphoniumchlorid	$(C_6H_5)_3(C_7H_7)P.Cl$			78·3	82·5	85·1	87·2	88·1	89·3	11·0	92·6
77. Tetrabenzylphosphoniumchlorid	$(C_7H_7)_4P.Cl$			ungelöst.				88·1	89·6		(92·2)

d. Salze organischer *As*-Basen:

78. Tetramethylarsoniumchlorid	$(CH_3)_4As.Cl$			93·6	97·6	100·9	102·9	104·4	105·5	11·8	108·2
79. Teträthylarsoniumchlorid	$(C_2H_5)_4As.Cl$			85·5	89·5	92·6	94·9	96·0	97·5	12·0	100·1

e. Salze organischer *Sb*-Basen:

80. Tetramethylstiboniumchlorid	$(CH_3)_4Sb.Cl$			87·8	91·8	94·6	97·0	98·4	99·9	12·1	102·4
81. Teträthylstiboniumchlorid	$(C_2H_5)_4SbCl$			83·3	87·2	90·0	92·2	93·8	95·1	11·8	97·7

f. Sulfinsalze:

82 Trimethylsulfinchlorid	$(CH_3)_3S.Cl$			101·2	105·3	108·6	111·2	113·3	1 4·7	13·5	117·8
83. Triäthylsulfinchlorid	$(C_2H_5)_3S.Cl$			89·7	93·6	96·8	99·2	100·5	102·2	12·5	105·8

g. Tellurinsalze:

84. Trimethyltellurinchlorid	$(CH_3)_3Te.Cl$			91·6	96·0	99·5	101·9	103·6	105·1	13·5	108·4
85. Triäthyltellurinchlorid	$(C_2H_5)_3Te.Cl$			87·4	91·6	95·1	97·7	99·0	100·2	12·8	104·0

Während die vorstehenden Salze ziemlich normale Werte von $\frac{d\mu}{dv} = \Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$ nach der Ostwaldschen Regel ergeben, zeigen folgende 12 Salze etwas zu grosse, beim Äthylendiaminmonochlorhydrid sogar erheblich zu grosse Werte von Δ. Wie man aber sieht, handelt es sich um die basischen Monochlorhydride zweiwertiger Basen, bei denen ein solches Verhalten wegen der (meist nur sehr geringen) Dissociation der zweiten Ammoniumhydroxydgruppe (zu Hydroxylionen und zweiwertigen Kationen) von vornherein erwartet werden musste. Doch vermögen wir hier noch den Wert μ_∞ für das Monosalz zu berechnen. Beim Äthylendiaminmonochlorhydrid wurden hierzu allerdings nur die Werte der beiden konzentriertesten Lösungen verwendet:

h. Basische Salze zweiwertiger Basen: (Die Werte μ_v beziehen sich hier auf Äquivalente des Cl-Ions pro Liter, also auf molekulare Mengen.)

		μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	Δ	μ_∞
86. Hydrazinmonochlorhydrid	$(NH_4O)\,NH_3 \cdot Cl$	111·5	114·6	117·8	120·8	122·5	125·0	13·5	(127·2)[1]
87. Äthylendiaminmonochlorh.	$(NH_4 \cdot O \cdot C_2H_4)\,NH_3 \cdot Cl$	98·3	101·9	106·0	112·4	123·8	143·2	44·9	(112·6)[1]
88. Cinchoninmonochlorhydrid	$(H_2O \cdot NC_{19}H_{22}O)\,NH \cdot Cl$	unlösl.	82·1	85·3	87·8	89·6	90·9		(94·3)
89. Cinchonidinmonochlorhydrid	$(H_2O \cdot NC_{19}H_{22}O)\,NH \cdot Cl$	76·9	81·4	84·8	87·3	89·2	91·1	14·2	(93·9)
90. Chininmonochlorhydrid	$(H_2O \cdot NC_{20}H_{24}O_2)\,NH \cdot Cl$	75·8	80·5	83·9	86·0	87·5	89·1	13·3	(92·6)
91. Strychninmonochlorhydrid	$(H_2O \cdot NC_{21}H_{22}O_2)\,NH \cdot Cl$	79·0	83·2	86·6	88·9	90·5	91·9	12·9	(95·5)
92. Brucinmonochlorhydrid	$(H_2O \cdot NC_{23}H_{26}O_4)\,NH \cdot Cl$	75·5	80·5	83·9	86·3	87·7	89·2	13·7	(92·6)
93. Strychninchloräthylat	$(H_2O \cdot NC_{21}H_{22}O_2)(C_2H_5)\,N \cdot Cl$	77·8	82·4	85·9	88·2	89·8	91·5	13·7	(94·7)
94. Strychninbromäthyliumchlorid	$(H_2O \cdot NC_{21}H_{22}O_2)(C_2H_4Br)\,N \cdot Cl$	78·6	83·1	86·5	88·5	90·0	90·8	12·2	(95·0)
95. Brucinchloräthylat	$(H_2O \cdot NC_{23}H_{26}O_4)(C_2H_5)\,N \cdot Cl$	75·3	80·6	84·2	87·0	88·9	90·7	15·4	(93·2)
96. Brucinbromäthyliumchlorid	$(H_2O \cdot NC_{23}H_{26}O_4)(C_2H_4Br)\,N.\,Cl$	75·1	80·8	84·4	87·1	89·0	91·5	16·4	(93·4)
97. Brucinchlorisoamylat	$(H_2O \cdot NC_{23}H_{26}O_4)(C_5H_{11})\,N \cdot Cl$	unlösl.	79·8	83·8	86·4	88·2	89·8		(92·8)

[1]) Vergl. S. 314 der folgenden Abhandlung.

Die folgenden (98—118) Chlorhydride schwacher Basen vom Typus des Anilins und Pyridins etc. zeigen die längst bekannte Eigenschaft, in wässeriger Lösung stark sauer (z. B. auf Methylorange) zu reagieren. Sie sind nämlich in ihrer Lösung zum Teil in freie Säure und Basis „hydrolytisch" zerfallen, sodass zumeist die Lösung des Salzes mit Alkali und Phenolphtaleïn völlig wie freie Salzsäure titrierbar ist. Der Grund hierfür ist von Sv. Arrhenius in der isohydrischen Einwirkung[1]) der Ionen des Wassers ($H^{\cdot}$ und $'OH$) erkannt worden, welches hier die Rolle einer schwachen Base übernimmt und daher nicht allzustarke Basen aus ihren Salzen „verdrängt". Auch die zur Widerlegung angeführten, von den Verfassern aber unrichtig gedeuteten Versuche Lellmanns und seiner Schüler bekräftigen nur die Richtigkeit der Theorie von Arrhenius auch spektrometrisch[2]).

Die direkt beobachtete Leitfähigkeit M_v einer solchen hydrolytisch gespaltenen Chlorhydridlösung setzt sich also zusammen aus der Leitfähigkeit μ_v des noch vorhandenen ungespaltenen Salzes und der Leitfähigkeit μ_{HCl} der in Freiheit gesetzten Salzsäure, während die Leitfähigkeit der in Freiheit gesetzten Base in Gegenwart ihres Salzes als verschwindend klein vernachlässigt werden kann. Es ist also, wenn x den Bruchteil des (zu Säure und Basis) hydrolysierten Salzes bezeichnet, nach der bereits von Walker gegebenen Gleichung:

$$M_v = (1-x)\cdot\mu_v + x\cdot\mu_{HCl}\cdot \qquad (6)$$

Da nun μ_{HCl} ungefähr 4 mal so gross ist, wie μ_v, so weichen natürlich diese Chlorhydride beim Verdünnen mit fortschreitender Hydrolyse ganz erheblich vom Gesetze von Kohlrausch und von der Ostwaldschen Regel ab[3]). So ist z.B. $\mu_{1024} - \mu_{32}$ für Anilinchlorhydrid $\Delta = 44$ anstatt ungefähr 11, und es können sich infolge dieser Erscheinung die Leitfähigkeitskurven zweier gleichwertiger Chlorhydride sogar kreuzen, wie z. B. bei den Chlorhydriden des Anilins und des o-Toluidins (s. die folgende Abhandlung „Über die Affinitätsgrössen der Basen").

---

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **5**, 16. — Ostwald, ibid. **9**, 594. — J. Walker, ibid. **4**, 319. — Shields, ibid. **12**, 167. — Nernst, ibid. **9**, 349; Theoretische Chemie 416.

[2]) Lellmann und Gross, Lieb. Ann. **260**, 269, besonders 287; ibid. **263**, 287, besonders 290—297. — Lellmann und Görtz, ibid. **274**, 136. — Lellmann und Schliemann, ibid. **274**, 156—162. — Vergl. meine folgende Abhandlung. — Vergl. auch Diese Zeitschr. **10**, 672.

[3]) Natürlich bei Zusatz noch einer andern schwachen Base auch von Guldberg-Waages Gesetz, wie in den von den Verfassern leider unrichtig gedeuteten Versuchen von Lellmann und Gross, Lieb. Ann. **263**, 290—297. — Lellmann und Görtz, ibid. **274**, 136.

Die quantitativen Verhältnisse für x sind nun auch durch die vortrefflichen Untersuchungen von Arrhenius klargelegt worden und dürften durch meine folgenden Befunde nur noch weiter bestätigt werden. Arrhenius hat bereits theoretisch abgeleitet, dass die Hydrolyse bei einfachen Chlorhydriden sehr schwacher Basen nach dem Gesetze von Guldberg und Waage erfolgt. Diese Thatsache ist auch durch katalytische Versuche von J. Walker, spektrometrische Versuche von Lellmann und Gross[1]), sowie durch meine eigenen, später zu erwähnenden (vergl. S. 314 ff.) elektrischen Messungen bestätigt worden. Da die Menge des Wassers pro Volumeneinheit nahezu konstant ist, so folgt daraus, dass für diese Hydrolyse folgende Beziehung gilt (wenn x die aktive Menge der Salzsäure, y die aktive Menge der freien Base und $(1-x)$ die aktive Menge des ungespaltenen Salzes ist):

$$\frac{1-x}{x \cdot y} = \text{Konst.} \tag{7}$$

Durch einen einfachen Kunstgriff[2]) also, nämlich durch Zusatz eines genügend grossen Überschusses y der freien Base zu der hydrolytischen Salzlösung, kann man bei nicht zu grosser Hydrolyse die alsdann an diesem Gemische beobachtete Leitfähigkeit

$$M_v = \mu_v \tag{6a}$$

machen, da alsdann, je grösser y wird, der Wert x der Hydrolyse sich nach Gleichung (7) dem Werte Null nähern muss.

Hauptbedingung für die Gleichung $M_v = \mu_v$ ist freilich

1) dass die Leitfähigkeit der Base in Gegenwart ihres Chlorhydrides verschwindet,
2) dass die Hydrolyse durch den Basenüberschuss nahezu völlig zurückgedrängt ist, d. h. nahezu $x = 0$ ist.

Beide Bedingungen sind erfüllt, wenn M_v unabhängig von der zugesetzten Basenmenge y geworden ist. Ich gebe hier ein solches vollständiges typisches Beispiel im Anilinchlorhydrid. Reihe M_v wurde mit reinem Wasser verdünnt, bei Reihe μ_v wurde anstatt Wassers

[1]) Lellmann und Gross, Lieb. Ann. **263**, 297.

[2]) Ein ähnliches Verfahren zum Zurückdrängen der Hydrolyse ist bereits für Spektraluntersuchungen von Ostwald angewandt worden (Diese Zeitschr. **9**, 594. 602), ebenso, aber anscheinend nur unbewusst, von Lellmann und seinen Schülern. Man vergleiche die molekulartheoretischen Ausführungen in Lieb. Ann. **263**, 295; ibid. **260**, 287 mit der auf S. 297 gefundenen, alles erklärenden einfachen Thatsache der starken Hydrolyse des salzsauren Buttergelbs und des Konstantwerdens von K bei grossem Überschuss der *HCl*-abspaltenden Chlorhydride: Ann. **263**, 292. Auch bei den Versuchen mit Xanthol und Helianthin (Ann. **274**, 156. 160) hat wegen der Hydrolyse Herr Lellmann nicht richtig geurteilt. (Vergl. Arrhenius, Diese Zeitschr. **5**, 18 u. f.).

eine $\frac{1}{32}$ normale, bei $\overset{64}{\mu_v}$ eine $\frac{1}{64}$ normale Anilinlösung zum Verdünnen benützt.

Anilinchlorhydrid.

v	M_v	$\overset{32}{\mu_v}$	$\overset{64}{\mu_v}$
64	106·2	95·9	96·0
128	113·7	98·1	98·2
256	122·0	100·1	100·3
512	131·8	101·4	101·5
1024	144·0	103·3	103·3

Wir sehen also aus der Übereinstimmung von $\overset{32}{\mu_v}$ und $\overset{64}{\mu_v}$, dass bereits beim Zusatze von $\frac{1}{32}$ und $\frac{1}{64}$ normaler Anilinlösung (also des 1- bis 32 fachen Basenüberschusses y) die Hydrolyse unabhängig von der Menge des Basenüberschusses y geworden, also verschwunden ist. Wir können also das Mittel aus $\overset{32}{\mu_v}$ und $\overset{64}{\mu_v}$ als die wahre Leitfähigkeit μ_v des unzersetzten Anilinhydrides betrachten. Da indessen bei einigen stärkeren Basen bei den Verdünnungen 512 und 1024 lit. die eigene Leitfähigkeit des freien Basenüberschusses sich doch durch Differenzen zwischen den Werten $\overset{32}{\mu_v}$ und $\overset{64}{\mu_v}$ bemerklich machte, wurden für Ausmittelung der nachstehenden Werte μ_v resp. μ_∞ in Tabelle II A i nur die Verdünnungen 64 bis 256 lit. benützt. Es wurden so μ_v für jedes Salz in zwei Versuchsreihen mit zwei verschiedenen Basenmengen ermittelt und nur die von der Grösse des Basenüberschusses unabhängigen Werte gewählt (siehe S. 216: Fortsetzung der Tab. II A).

Man könnte noch einwenden, dass die so ermittelten Werte von μ_v in Tabelle II A i noch auf dieselbe Weise durch den grossen Basenüberschuss beeinflusst werden, wie etwa die Leitfähigkeit von KCl durch einen geringen Zusatz eines Nichtelektrolyten (Arrhenius: Diese Zeitschr. 9, 487), z. B. von Glycerin, herabgedrückt wird, indem sich die innere Reibung etc. der Lösung ändert. Dieser Einwand wird durch folgende Versuche an Chlorkalium beseitigt:

v	μ_v für KCl ohne Zusatz	μ_v für $(KCl + 10\,C_6H_5.NH_2)$ nach Abzug der Leitfähigkeit des Anilins
256	135·2	134·6
512	136·6	136·6
1024	137·9	138·7

Wir sehen also, dass bereits bei einer Verdünnung des Anilins von 25 lit. an dasselbe keinen nennenswerten Einfluss auf die innere Reibung etc. mehr besitzt, unser Verfahren zur Ermittelung von μ_v bei starkem Basenüberschuss ist daher auch nach dieser Richtung hin ganz unbedenklich.

Fortsetzung von Tabelle II A.

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	Δ	μ_{∞}	
i. Hydrolytisch spaltbare Chlorhydride einwertiger Basen:												
98. Pyridinchlorhydrid	$(C_5H_5)NH.Cl$				104·1	106·5	108·6				(114·3)	
99. Anilinchlorhydrid	$(C_6H_5)NH_3.Cl$				96·0	98·3	100·3				(106·1)	
100. *a*-Pikolinchlorhydrid	$(C_6H_7)NH.Cl$				98·4	101·9					(109·3)	
101. Dimethylpyridinchlorhydrid	$(C_7H_9)NH.Cl$				95·5	98·8	102·5				(106·8)	
102. Äthylpyridinchlorhydrid	$(C_7H_9)NH.Cl$				96·1	99·1	102·2				(107·0)	
103. Methylanilinchlorhydrid	$(CH_3)(C_6H_5)NH_2.Cl$				95·0	97·5	99·4				(105·2)	
104. *o*-Toluidinchlorhydrid	$(C_7H_7)NH_3.Cl$				93·9	96·1	97·4				(103·7)	
105. *m*-Toluidinchlorhydrid	$(C_7H_7)NH_3\,Cl$				92·8	95·3	97·3				(103·0)	
106. *p*-Toluidinchlorhydrid	$(C_7H_7NH_3.Cl$				93·0	95·4	97·4				(103·2)	
107. asymmetrisches *m*-Xylidinchlorhydrid	$(C_8H_9)NH_3.Cl$				89·9	92·5	94·4				(100·2)	
108. Äthylanilinchlorhydrid	$(C_2H_5)(C_6H_5)NH_2.Cl$				90·4	92·9	95·1				(100·7)	
109. Dimethylanilinchlorhydrid	$(CH_3)_2(C_6H_5)NH.Cl$				93·6	96·3	98·3				(104·0)	
110. Kollidinchlorhydrid	$(C_8H_{11})NH.Cl$				94·1	97·6					(105·0)	
111. Isochinolinchlorhydrid	$(C_9H_7)NH.Cl$				95·2	97·2	100·1				(105·4)	
112. Chinolinchlorhydrid	$(C_9H_7)NH.Cl$				95·6	97·3	99·2				(105·3)	
113. *ψ*-Kumidinchlorhydrid	$(C_9H_{11})NH_3Cl$				89·1	91·8	93·7				(99·4)	
114. Methyläthylanilinchlorhydrid	$(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)NHCl$				90·2	92·9	94·9				(100·6)	
115. Chinaldinchlorhydrid	$(C_{10}H_9)NH.Cl$				90·4	92·6	95·2				(100·6)	
116. Lepidinchlorhydrid	$(C_{10}H_9)NH.Cl$				92·0	93·8	95·9				(101·8)	
117. Diäthylanilinchlorhydrid	$(C_2H_5)_2(C_6H_5)NH.Cl$				87·9	90·9	93·8				(98·8)	
118. Hydroxylaminchlorhydrid	$(OH)NH_3.Cl$			(106·0	108·5)						(119·2)	[1]

B. Salze einwertiger Anionen.

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	Δ	μ_{∞}	
a. Imidartige Verbindungen:												
119. Succinimidnatrium	$(C_4H_4O_2)N.Na$	*W.*	D. Z. **8.** 484	74·8	(78·7	82·3	86·7	90·9	95·4)	(20·5)	(87)	H.
120. Natriumacetylcyanamid	$(C_2H_3O)(CN)N.Na$			74·4	77·0	79·1	80·6	81·8	83·1	8·7	86·5	

[1]) Wegen Mangels an reiner freier Base geschätzt in saurer Lösung.

121. Natriumcyanamidokohlen-	$(C_3H_5O_2)(CN)N \cdot Na$			70·4	73·0	75·4	77·0	78·1	79·4	9·0	82·7	[1]
122. Kaliumcyan [säureäther amidokohlensäureäther	$(C_3H_5O_2)(CN)N \cdot K$			90·2	92·7	95·0	96·9	98·2	99·7	9·5	104·1	[1]
123. Natriumbenzoylcyanamid	$(C_7H_5O)(CN)N \cdot Na$			66·8	69·2	71·6	72·9	74·1	75·3	8·5	78·8	
124. Stickstoffammonium	$N_3 \cdot NH_4$			118·2	121·4	124·1	125·9	127·0	128·1	9·9	130·7	[2]
125. Stickstoffnatrium	$N_3 \cdot Na$				99·3	102·2	104·3	105·3	105·8		109·5	[2]
b. anorganische Salze:												
126. Natriumbromid	$Br \cdot Na$	*O.*	Lehrb. II. 743	107·9	110·9	113·8	116·5	118·6	119·9	12·0	121·7	
127. Kaliumbromid	$Br \cdot K$	*O.*	Lehrb. II. 733	128·7	132·2	136·1	139·0	140·8	141·2	12·5	144·0	
128. Natriumjodid	$J \cdot Na$	*O.*	Lehrb. II. 743	105·7	109·3	112·3	115·2	117·9	119·1	13·4	120·4	
129. Kaliumjodid	$J \cdot K$	*O.*	Lehrb. II. 734	128·5	132·1	135·4	138·0	139·6	140·7	12·2	143·4	
130. Natriumfluorid	$Fl \cdot Na$	*W.*	D. Z. **2.** 59	87·0	89·9	92·4	94·6	96·2	97·3	10·3	100·0	
131. Natriumnitrat	$NO_3 \cdot Na$	*O.*	Lehrb. II. 747	101·5	104·9	107·6	110·2	112·0	112·7	11·2	114·3	
		K.	Wied. **26.** 195	101·6				109·2	110·2	8·6		
		Kr.	D. Z. **5.** 254	100·8	104·5	107·1	109·6		111·5	10·7		
132. Natriumchlorat	$ClO_3 \cdot Na$	*O.*	Lehrb. II. 743	95·0	98·1	100·5	103·0	104·7	105·3	10·3	108·2	
133. Kaliumbromat	$BrO_3 \cdot K$	*W.*	D. Z. **2.** 63	107·0	110·6	113·2	115·2	116·8	118·1	11·1	121·1	
134. Natriumjodat	$JO_3 \cdot Na$	*W.*	D. Z. **2.** 63	74·2	77·1	79·5	81·5	83·1	84·4	10·2	87·1	
135. Natriumperchlorat	$ClO_4 \cdot Na$	*W.*	D. Z. **2.** 66	(105·6	108·9	111·5	113·8	115·7	117·1)	11·5	(118·0)	[3]
		O.	Lehrb. **2.** 743	(104·5	107·8	110·4	112·6	114·1	116·0)	11·5		
136. Natriumperjodat	$JO_4 \cdot Na$	*W.*	D. Z. **2.** 66	87·4	90·5	92·9	95·0	96·5	97·8	10·4	100·5	
137. Kaliumpermanganat	$MnO_4 \cdot K$		D. Z. **12.** 233	113·7	117·1	119·9	121·8	122·6	123·7	10·0	127·5	
138. Mononatriumphosphat	$H_2PO_4 \cdot Na$	*W.*	D. Z. **1.** 544	69·8	72·7	75·1	76·9	78·7	80·5	10·7	82·7	
139. Mononatriumarseniat	$H_2AsO_4 \cdot Na$	*W.*	D. Z. **2.** 53	67·6	70·6	73·2	75·4	77·4	78·6	11·0	80·9	
140. Bariumhypophosphit	$^1/_2(H_2PO_2)_2; Ba$	*W.*	D. Z. **1.** 54	78·7	84·1	88·2	91·8	94·6	97·3	18·6	105·3	
141. Kaliumtrijodid	$J_3 \cdot K$	*Le Blanc* u. *Noyes*	D. Z. **4.** 402	(101)							(115)	[4]
142. Kaliumcyanid	$CN \cdot K$	*K.*	Wied. **6.** 1	(129)							(144)	[5]
143. Kaliumsilbercyanid	$Ag(CN)_2 \cdot K$	*Ki.*	D. Z. **6.** 99					113·4			(117)	
144. Cossa'sches *K*-Salz	$(NH_3)PtCl_3 \cdot K$	*We.* u. *Mi.*	D. Z. **12.** 53			96·7	(101·4	103·4	106·9)		(105)	Z?
145. Erdmann'sches *K*-Salz	$(NH_3)_2Co(NO_2)_4 \cdot K$	*We.* u. *Mi.*	D. Z. **12.** 53				92·8	(97·1	99·4)		(98)	Z?

[1]) Mittlere Differenz $20 = a_K - a_{Na}$ ist ein Beweis für Existenz des Anions $[(C_3H_5O_2)(CN)N]'$.

[2]) Vergl. **Hittorf**, Z. **10**, 592; mittlere Differenz $22 = a_{NH_4} - a_{Na}$ ist ein Beweis für Existenz des Ions N_3'.

[3]) Scheint auch nach eigenen Messungen um 4 bis 6 Einheiten zu hoch zu sein. Vergl. *L* und *N*: Diese Zeitschr. **2**, 962.

[4]) Interpoliert nach Jodgehalt.

[5]) Berechnet nach den Unterschieden von μ zwischen *KCl*, *KBr* und *KCN* in normaler und $^1/_2$normaler Lösung.

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	Δ	μ_{∞}
c. Natriumsalze organischer Säuren:											
146. Ameisensaures Natrium	$CHO_2\cdot Na$	O.	D. Z. **2.** 845	87·8	90·7	92·6	94·4	96·2	98·1	10·3	100·4
				73·6	77·0	79·5	81·7	83·5	85·7	12·1	87·5
147. Essigsaures Natrium	$C_2H_3O_2\cdot Na$	O.	l. c.	75·5	77·6	79·8	81·6	83·5	85·0	9·5	
				73·0	76·2	78·8	80·8	82·8	85·4	12·4	86·5
148. Monochloressigs. Natrium	$C_2H_2ClO_2\cdot Na$	O.	l. c.	73·7	76·2	78·6	80·7	82·3	84·9	11·2	
149. Dichloressigsaures Natrium	$C_2HCl_2O_2\cdot Na$	O.	l. c.	71·9	74·8	77·0	78·9	80·4	81·8	9·9	84·6
150. Trichloressigsaures Natrium	$C_2Cl_3O_2\cdot Na$	O.	l. c.	69·6	71·1	74·2	76·2	77·8	79·2	9·6	82·0
151. Bromessigsaures Natrium	$C_2H_2BrO_2\cdot Na$			72·0	75·1	77·7	79·7	81·5	83·8	11·8	85·4
152. Thiacetsaures Natrium	$C_2H_3OS\cdot Na$			78·6	81·7	84·2	86·2	87·8	90·3	11·7	91·9
153. Propionsaures Natrium	$C_3H_5O_2\cdot Na$	O.	l. c.	70·8	73·2	75·9	77·6	79·6	81·0	10·2	83·5
154. β-Jodpropionsaures Natrium	$C_3H_4JO_2\cdot Na$			66·9	69·9	72·1	74·1	75·9	78·6	11·7	80·0
155. Akrylsaures Natrium	$C_3H_3O_2\cdot Na$	O.	l. c.	71·0	73·8	76·2	78·4	80·3	81·7	10·7	84·0
156. Glykolsaures Natrium	$C_2H_3O_3\cdot Na$	O.	l. c.	74·0	76·4	79·0	81·2	83·0	84·7	10·7	86·8
157. Milchsaures Natrium	$C_3H_5O_3\cdot Na$	O.	l. c.	69·6	71·6	74·1	76·4	78·2	79·8	10·2	82·1
158. Trichlormilchsaures Natrium	$C_3H_2Cl_3O_3\cdot Na$	O.	l. c.	65·2	67·4	69·8	71·7	73·3	74·4	9·2	77·6
159. Buttersaures Natrium	$C_4H_7O_2\cdot Na$	O.	l. c.	67·4	69·8	72·2	74·0	75·7	77·4	10·0	79·9
160. Isobuttersaures Natrium	$C_4H_7O_2\cdot Na$	O.	l. c.	67·2	70·0	72·5	74·5	76·2	77·7	10·5	80·1
161. α-Krotonsaures Natrium	$C_4H_5O_2\cdot Na$	O.	l. c.	69·0	71·2	73·2	75·2	76·8	78·8	9·8	81·2
162. β-Krotonsaures Natrium	$C_4H_5O_2\cdot Na$	O.	l. c.	69·3	71·0	73·6	75·5	77·3	78·9	9·6	81·4
163. Tetrolsaures Natrium	$C_4H_3O_2\cdot Na$	O.	l. c.	72·4	75·1	77·2	79·0	80·8	82·4	10·0	84·9
164. α-Chlorisokrotons. Natrium	$C_4H_4ClO_2\cdot Na$	O.	l. c.	68·4	(72·0)	73·2	75·2	77·0	79·2	10·8	81·1
165. β-Chlorkrotons. Natrium	$C_4H_4ClO_2\,Na$	O.	l. c.	68·2	70·8	73·1	75·2	77·4	78·8	10·6	81·1
166. β-Chlorisokrotons. Natrium	$C_4H_4ClO_2\,Na$	O.	l. c.	68·4	70·8	73·0	75·2	77·0	78·9	10·5	80·9
167. Valeriansaures Natrium	$C_5H_9O_2\cdot Na$	O.	l. c.	65·6	68·0	70·3	72·2	73·8	75·4	9·8	78·0
168. Angelikasaures Natrium	$C_5H_7O_2\cdot Na$	O.	l. c.	66·3	68·6	71·1	72·7	74·4	76·0	9·7	78·6
169. Tiglinsaures Natrium	$C_5H_7O_2\cdot Na$	O.	l. c.	66·4	68·9	71·1	73·0	74·7	75·8	9·4	78·8
170. Brenzschleimsaures Natrium	$C_5H_3O_3\cdot Na$	O.	l. c.	69·8	72·2	74·5	76·9	79·3	80·6	10·8	82·7
171. Succinursaures Natrium	$C_5H_7N_2O_4\cdot Na$	O.	l. c.	63·2	65·6	68·1	70·2	71·8	73·1	9·9	75·8
172. Kapronsaures Natrium	$C_6H_{11}O_2\cdot Na$	O.	l. c.	64·4	66·8	68·9	70·6	72·4	74·0	9·6	76·6
173. Hydrosorbinsaures Natrium	$C_6H_9O_2\cdot Na$	O.	l. c.	64·9	67·6	70·5	72·6	74·2	75·2	10·3	78·0
174. Nikotinsaures Natrium	$C_6H_4NO_2\cdot Na$	O.	D. Z. **2.** 902	68·4	70·7	73·2	75·3	77·3	78·8	10·4	81·1
175. Pikrinsaures Natrium	$C_6H_2N_3O_7\cdot Na$	O.	Lehrb. II 751	68·3	71·3	73·2	74·8	76·3	77·5	9·2	80·7

					66·7	69·6	71·9	73·9	75·7	78·1	11·4	80·4
176.	Benzoësaures Natrium	$C_7H_5O_2\cdot Na$	*O.*	l. c.	68·7	70·3	72·3	74·2	75·6	77·0	8·3	
177.	*o*-Chlorbenzoës. Natrium	$C_7H_4ClO_2\cdot Na$	*O.*	l. c.	67·3	69·6	72·1	74·5	76·2	77·8	10·5	80·0
178.	*m*-Brombenzoës. Natrium	$C_7H_4BrO_2\cdot Na$	*O.*	l. c.	67·2	69·9	72·2	74·2	75·8	77·2	10·0	79·9
179.	*o*-Amidobenzoës. Natrium	$C_7H_6NO_2\cdot Na$	*O.*	l. c.	66·5	68·9	71·4	73·5	75·3	76·8	10·3	(79·0)
180.	*m*-Amidobenzoës. Natrium	$C_7H_6NO_2\cdot Na$	*O.*	l. c.	66·6	69·0	71·4	73·7	75·0	76·2	9·6	79·1
181.	*o*-Nitrobenzoësaures Natrium	$C_7H_4NO_4\cdot Na$	*O.*	l. c.	66·7	69·1	71·2	73·3	74·8	76·4	9·7	79·0
182.	*p*-Nitrobenzoësaures Natrium	$C_7H_4NO_4\cdot Na$	*O.*	l. c.	67·4	69·4	71·5	73·6	75·0	76·4	9·0	79·3
183.	Salicylsaures Natrium	$C_7H_5O_3Na$			68·3	71·4	73·6	75·5	77·3	79·7	11·4	81·4
184.	*o*-Toluylsaures Natrium	$C_8H_7O_2\cdot Na$	*O.*	l. c.	66·5	69·1	71·8	73·4	75·1	76·5	10·0	79·1
185.	*m*-Toluylsaures Natrium	$C_8H_7O_2\cdot Na$	*O.*	l. c.	66·6	69·1	71·3	73·4	75·5	76·6	10·0	79·2
186.	*p*-Toluylsaures Natrium	$C_8H_7O_2\cdot Na$	*O.*	l. c.	66·2	68·6	70·8	73·0	75·0	76·6	10·4	78·8
187.	*α*-Toluylsaures Natrium	$C_8H_7O_2\cdot Na$	*O.*	l. c.	66·5	68·8	71·1	73·2	75·2	76·4	9·9	79·0
188.	Anissaures Natrium	$C_8H_7O_3\cdot Na$	*O.*	l. c.	65·8	68·0	70·4	72·2	73·8	75·2	9·4	77·8
189.	Mandelsaures Natrium	$C_8H_7O_3\cdot Na$	*O.*	l. c.	64·6	67·2	69·6	71·5	73·4	75·0	10·4	77·5
190.	Phenylglykolsaures Natrium	$C_8H_7O_3\cdot Na$	*O.*	l. c.	64·7	67·2	69·4	71·2	73·2	74·8	10·1	77·2
191.	Oxydehydracets. Natrium	$C_8H_7O_5\cdot Na$	*B.*	Ber. **25.** 324	63·4	66·1	68·0	70·5	72·6	74·3	10·9	76·3
192.	Zimmtsaures Natrium	$C_9H_7O_2\cdot Na$	*O.*	l. c.	64·3	66·6	68·6	70·8	72·4	73·8	9·5	76·5
193.	Atropasaures Natrium	$C_9H_7O_2\cdot Na$	*O.*	l. c.	64·0	66·2	68·5	70·4	72·1	73·6	9·6	76·3
194.	Phenylpropiolsaures Natrium	$C_9H_5O_2\cdot Na$	*O.*	l. c.	64·6	66·9	69·0	71·1	72·4	74·3	9·7	76·7
195.	Phtalursaures Natrium	$C_9H_7N_2O_4\cdot Na$	*O.*	l. c.	61·1	63·8	66·1	68·0	69·9	71·3	10·2	73·8
196.	Phtalanilsaures Natrium	$C_{14}H_{10}NO_3\cdot Na$	*O.*	l. c.	60·7	63·4	65·9	67·8	69·8	71·0	10·3	73·5
197.	Natriumsalz des Lactons der Anilido-*β*-Isobuttersäure	$C_{14}H_{18}NO_4\cdot Na$	*W.*	D. Z. **10.** 663	60·4	63·3	65·7	67·4	68·6	70·5	10·1	73·1
198.	Natriumsalz des Lactons der *o*-Toluidoisobuttersäure	$C_{15}H_{20}NO_4\cdot Na$	*W.*	D. Z. **10.** 663	59·6	62·6	64·8	66·4	67·9	69·4	9·8	72·2
199.	Natriumsalz des Lactons der *p*-Toluidoisobuttersäure	$C_{15}H_{20}NO_4\cdot Na$	*W.*	D. Z. **10.** 663	59·2	62·2	64·6	66·5	67·8	69·0	9·8	72·0

d. Mononatriumsalze zweiwertiger organischer Säuren:

200.	Mononatriumtartrat	$C_4H_5O_6\cdot Na$	*W.*	D. Z. **8.** 445	(73)							(83)	
201.	„ „ racemat	$C_4H_5O_6\cdot Na$	*W.*	l. c.	(73)							(83)	
202.	„ „ malat	$C_4H_5O_5\cdot Na$	*W.*	l. c.	(71)							(83)	[1]
203.	„ „ citrakonat	$C_5H_5O_4\cdot Na$	*W.*	l. c.	(70)							(81)	[1]
204.	„ „ pyrotartrat	$C_5H_7O_4\cdot Na$	*W.*	l. c.	(70)							(82)	[1]

[1]) Die beginnende *H*-Dissociation wurde nach Trevors Versuchen (D. Z. **10,** 343) in Korrektion gebracht bei den Salzen No. 202—206.

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	$\varDelta$	μ_∞	
205. Mononatriummalonat	$C_3H_3O_4 \cdot Na$	*W.*	l. c.	(76)							(87)	
206. Mononatriumoxalat	$C_2HO_4 \cdot Na$	*W.*	l. c.	(91)							(93)	
207. Mononatrium-*o*-Nitrophtalat	$NC_8H_4O_6 \cdot Na$	*W.*	l. c.	(73)							(80)	
e. Alkylsulfate und Sulfonate:												
208. Natriummethylsulfat	$CH_3 \cdot SO_4 \cdot Na$	*O.*	Lehrb. II 750	81·6	84·3	86·5	88·1	89·5	90·8	9·2	(93·9)	
209. Natriumäthylsulfat	$C_2H_5SO_4 \cdot Na$	*O.*	l. c.	79·1	81·8	83·6	84·8	85·3	87·5	8·4	90·8	
210. Natriumpropylsulfat	$C_3H_7SO_4 \cdot Na$	*O.*	l. c.	72·8	75·3	77·3	79·6	81·2	82·9	10·1	85·3	
211. Natriumisobutylsulfat	$C_4H_9SO_4 \cdot Na$	*O.*	l. c.	68·9	71·8	74·0	76·0	77·6	78·0	9·1	81·5	
212. Natriumbenzolsulfonat	$C_6H_5SO_3 \cdot Na$	*O.*	l. c.	70·8	73·4	76·0	77·9	79·6	80·6	9·8	83·5	
213. Natriumnitrobenzolsulfonat	$C_6H_4(NO_2)SO_3 \cdot Na$	*O.*	l. c.	69·7	72·4	74·8	75·7	77·7	78·8	9·1	82·0	
214. Natriumnaphtalinsulfonat	$C_{10}H_7SO_3Na$	*O.*	l. c.	66·6	69·1	71·9	74·1	75·5	76·4	9·5	79·4	
215. Natrium-ψ-Kumolsulfonat	$C_9H_{11}SO_3 \cdot Na$	*O*	l. c.	64·1	65·7	69·0	71·0	72·7	73·3	9·2	76·4	
f.												
216. Cacodylsaure Magnesia	$^1/_2\,(C_2H_6AsO_2)_2{:}Mg$	*W.*	D. Z. 1. 533	55·5	61·0	65·8	69·6	72·6	75·6	20·1	(81)	

C. Salze zweiwertiger Kationen.

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	$\varDelta$	μ_∞	
a. anorganische Salze:												
217. Magnesiumchlorid	$^1/_2\,Mg \cdot Cl_2$	*W.*	D. Z. **1.** 530	101·2	106·2	110·4	113·7	116·5	119·2	18·0	(126)	
218. Magnesiumnitrat	$^1/_2\,Mg(NO_3)_2$	*W.*	D. Z. **1.** 531	97·8	103·8	108·2	111·8	114·9	117·5	19·7	(124)	
219. Baryumchlorid	$^1/_2\,Ba \cdot Cl_2$	*K.*	Wied. **26.** 195	109·1		118·3		125·0	127·1	18·0	(134·7)	
		Kr.	D. Z. **5.** 255	110·9	112·7	118·6	124·4		128·1	17·2		
220. Baryumnitrat	$^1/_2\,Ba(NO_3)_2$	*K.*	Wied. **26.** 195	100·3		111·6		119·5	121·9	21·6	(127·6)	
		Kr.	D. Z. **5.** 254	98·7	106·0	111·9	117·0		123·1	24·4		
221. Strontiumchlorid	$^1/_2\,Sr \cdot Cl_2$	*K.*	Wied. **6.** 1								(132·6)	[1])
222. Calciumchlorid	$^1/_2\,Ca \cdot Cl_2$	*K.*	Pogg. **159.** 233								(132·0)	[1])
223. Zinkchlorid	$^1/_2\,Zn \cdot Cl_2$	*K.*	Wied. **26.** 195	99·5		108·4		114·5	116·3	16·8	(124·0)	
224. Cadmiumnitrat	$^1/_2\,Cd \cdot (NO_3)_2$	*Grotrian* u. *Wersh.*	D. Z. **5.** 519								(129·9)	
225. Kupfersulfat	$^1/_2\,Cu \cdot SO_4$	*K.*	W. **26.** 196. 198								(133)	[2])

226.	Platodiammoniumchlorid	$^1/_2\ Pt(NH_3)_4.Cl_2$			115·5	122·5	128·9	133·1	136·8	139·6	24·1	144·3	
227.	Platindiammoniumchlorid	$^1/_2\ Cl_2Pt(NH_3)_4.Cl_2$	*We* u. *Mi*	D. Z. **12.** 55					114·6	120·4		(124·5)	
228.	Bromopurpureokobaltbromid	$^1/_2\ BrCo(NH_3)_5.Br_2$	*We* u. *Mi*	D. Z. **12.** 43			115·4	(122·5	128·8	134·1)		(132·3)	[3])
229.	Xanthokobaltbromid	$^1/_2\ (NO_2)Co(NH_3)_5Br_2$	*We* u. *Mi*	D. Z. **12.** 43			103·1	(112·5	118·6	123·8)		(120·0)	[3])
b. Dichlorhydride zweiwertiger organischer Basen[4]):													
230.	Äthylendiamindichlorhydrid	$^1/_2\ (C_2H_4)N_2H_6.Cl_2$			118·6	125·5	130·3	134·5	137·8	140·0	21·4	146·1	
231.	Trimethylendiamindichlorhydrid	$^1/_2\ (C_3H_6)N_2H_6\ Cl_2$			113·0	119·5	124·9	129·2	132·1	134·7	21·7	140·8	
232.	β-Chlortrimethylendiamindichlorhydrid	$^1/_2\ (C_3H_5Cl)N_2H_6.Cl_2$			106·9	113·1	118·1	122·4	125·6	127·8	20·9	134·0	
233.	Tetramethylendiamindichlorhydrid	$^1/_2\ (C_4H_8)N_2H_6.Cl_2$			108·8	114·5	119·4	124·1	127·0	129·9	21·1	135·6	
234.	Piperazindichlorhydrid	$^1/_2\ (C_4H_8)N_2H_4.Cl_2$			116·0	(122·8	129·7	135·5	140·0	145·2)	(29·2)	(143·0)	H.
235.	Pentamethylendiamindichlorhydrid	$^1/_2\ (C_5H_{10})N_2H_6.Cl_2$			105·0	110·7	115·7	119·9	123·1	125·8	20·8	131·6	
236.	β-Methyltetramethylendiamindichlorhydrid	$^1/_2\ (C_5H_{10})N_2H_6.Cl_2$			104·6	110·3	115·3	119·6	122·8	125·6	21·0	131·2	
237.	Äthylenhexaphenyldiphosphoniumdichlorid	$^1/_2\ (C_2H_4)(C_6H_5)_6P_2.Cl_2$			80·4	85·7	90·0	93·5	96·1	98·0	17·6	105·5	

D. Salze zweiwertiger Anionen.

a. anorganische Salze:

238.	Dinatriumsulfat	$^1/_2\ SO_4.Na_2$	*K.*	Wied. **26.** 196	95·4		107·2		114·5	116·6	21·2	122·7
			Kr.	D. Z. **5.** 254	95·2	102·7	107·3	110·1		113·9	17·7	
			O.	D. Z. **1.** 105	95·6	102·0	107·2	110·9	115·3	118·1	22·5	
239.	Dinatriumselenat	$^1/_2\ SeO_4.Na_2$	*W.*	D. Z. **2.** 51	93·5	98·9	103·8	107·2	109·9	112·5	19·0	118·8
240.	Dikaliumchromat	$^1/_2\ CrO_4.K_2$	*W.*	D. Z. **2.** 70	121·2	127·5	132·2	136·1	138·7	140·7	19·5	148·7
241.	Dinatriummolybdat	$^1/_2\ MO_4Na_2$	*W.*	D. Z. **1.** 546	94·0	99·2	103·8	107·2	110·2	113·0	19·0	119·0
242.	Dinatriumwolframat	$^1/_2\ WO_4Na_2$	*W.*	D. Z. **1.** 546	89·7	95·2	99·5	103·2	105·6	108·9	19·2	114·8

[1]) Berechnet aus 219 und den Unterschieden zwischen den Werten von $BaCl_2$; $SrCl_2$; $CaCl_2$ bei 0·5; 1·0 und 2·0 Liter Verdünnung nach den Messungen und dem Gesetze von Kohlrausch.

[2]) Berechnet aus 217 und 223 und den Unterschieden zwischen μ_∞ nach Kohlrausch für $ZnSO_4$; $MgSO_4$ und $CuSO_4$.

[3]) Nur aus μ_{128} berechnet, da bei diesen Körpern in verdünnter Lösung ein geringer Zerfall einzutreten scheint.

[4]) Erwähnenswert ist, dass diese Salze organischer Basen, ebenso wie die organischer Säuren, der Valenzregel Ostwalds folgen.

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	Δ	μ_∞	
243. Magnesiumthiosulfat	$^1/_2\ Mg.S_2O_3$	*W.*	D. Z. **1.** 536	88·0	98·3	106·5	113·8	120·5	126·5	38·5	(149)	[1])
244. Dinatriumdithionat	$^1/_2\ S_2O_6.Na_2$	*O.*	D. Z. **1.** 106[2])	109·6	116·1	120·6	123·4	126·7	130·4	20·8	135·6	
245. Dikaliumpersulfat	$^1/_2\ S_2O_8.K_2$		D. Z. **12.** 232	118·4	126·3	132·7	137·1	140·7	143·5	25·1	147·4	
246. Dinatriumsulfit	$^1/_2\ SO_3.Na_2$	*B.*	D. Z. **9.** 184	89·0	95·0	99·9	103·8	106·2	107·5	18·5	114·8	
247. Dinatriumpyrosulfit	$^1/_2\ S_2O_5\ Na_2$	*W.*	D. Z. **1.** 547	67·9	72·3	(75·0	76·0	74·8	69·2)		(92)	*Z.*
248. Dinatriummerkurisulfonat	$^1/_2\ Hg(SO_3)_2.Na_2$	*B.*	D. Z. **9.** 194	85·8	91·0	95·4	98·7	102·8	106·5	20·7	111·2	
249. Dinatriummethylendisulfonat	$^1/_2\ CH_2(SO_3)_2.Na_2$	*O.*	D. Z. **1.** 107[2])	93·6	99·6	105·0	108·5	112·5	115·5	21·9	120·3	
250. Dinatriumbichromat	$^1/_2\ Cr_2O_7.Na_2$	*W.*	D. Z. **2.** 71	95·0	(96·5	96·8	97·0	97·7	98·8)		(119)	*Z.*
251. Borax	$^1/_2\ B_4O_7.Na_2$	*W.*	D. Z. **1.** 548	67·8	71·9	74·6	(76·9	79·1	81·3)		(91)	[3])
252. Dinatriumkarbonat	$^1/_2\ CO_3.Na_2$	*K.*	Wied. **26.** 196	(90)		(99)	mit Hydrolysenkorrektion nach Shields, D. Z. 12. 174				(114)	
253. Dinatriumperjodat	$^1/_2\ HJO_5\ Na_2$	*W.*	D. Z. **2.** 66	82·3	90·5	96·2	100·0	102·7	104·3	22·0	110·5	
254. Dinatriummetaarsenit	$^1/_2\ As_2O_4.Na_2$	*W.*	D. Z. **2.** 51	73·3	77·4	81·0	84·3	87·4	90·3	17·0	96·8	
255. Dinatriumphosphat	$^1/_2\ HPO_4.Na_2$	*W.*	D. Z. **1.** 544	79·6	84·8	89·4	(92·1	93·4	94·2)		(104·2)	[4])
256. Dinatriumarseniat	$^1/_2\ HAsO_4.Na_2$	*W.*	D. Z. **2.** 55	79·0	84·7	88·8	(92·0	94·4	95·9)		(103·8)	*H.*
257. Dikaliumnickelcyanür	$^1/_2\ (CN)_4Ni.K_2$	*Ki.*	D. Z. **6.** 100						141·7		(148)	
258. Dinatriumplatincyanür	$^1/_2\ (CN)_4Pt.Na_2$	*W.*	D. Z. **2.** 74	103·4	109·0	113·1	116·6	119·4	122·0	18·6	128·3	
259. Dikaliumplatochlorid	$^1/_2\ Cl_4Pt.K_2$	*We.* u. *Mi.*	D. Z. **12.** 55			125·9	130·3	133·9	139·8		(144·2)	
260. Dikaliumplatinchlorid	$^1/_2\ Cl_6Pt.K_2$	*W.*	D. Z. **2.** 76	108·5	114·4	119·1	122·7	125·7	128·4	19·9	135·8	

b. Dinatriumsalze zweiwertiger organischer Säuren:

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	Δ	μ_∞
261. Dinatriumoxalat	$^1/_2\ (C_2O_4).Na_2$	*W.*	D. Z. **8.** 445	93		103		110	113	20	120·3
				94·5	100·0	105·1	109·0	111·9	114·2	19·7	
262. Dinatriummalonat	$^1/_2\ CH_2(C_2O_4).Na_2$	*W.*	l. c.	86		96·0		102	105	19	111·4
				87·1	92·1	96·5	99·9	102·4	104·1	17·0	
263. Dinatriumsuccinat	$^1/_2\ C_2H_4(C_2O_4).Na_2$			81·7	86·3	90·5	93·3	95·4	98·0	16·3	105·4
264. Dinatriummonobromsuccinat	$^1/_2\ C_2H_3Br(C_2O_4).Na_2$			81·7	86·9	90·5	94·4	96·7	99·4	17·7	106·1
265. Dinatriumdibromsuccinat	$^1/_2\ C_2H_2Br_2(C_2O_4).Na_2$			79·7	84·6	87·8	90·9	93·4	96·7	17·0	103·4
266. Dinatriummalat	$^1/_2\ C_2H_4O(C_2O_4).Na_2$	*W.*	l. c.	82		91		98	101	19	106·8
				81·9	86·8	91·0	94·6	97·4	99·8	17·9	
267. Dinatriumdiglykolat	$^1/_2\ C_2H_4O(C_2O_4).Na_2$			81·0	85·5	89·9	93·8	96·0	99·0	18·0	105·4
268. Dinatriumthiodiglykolat	$^1/_2\ C_2H_4S(C_2O_4).Na_2$			81·2	86·0	90·2	93·7	96·3	99·0	17·8	105·6
269. Dinatriumtartrat	$^1/_2\ C_2H_4O_2(C_2O_4).Na_2$	*W.*	l. c.	82		92		98	101	19	107·1
				81·4	87·1	91·8	95·4	98·2	101·3	19·9	

270.	Dinatriumacetylendikarbonat	$^1/_2\ C_2(C_2O_4).Na_2$			84·2	88·7	92·9	96·3	99·0	101·4	17·2	108·3
271.	Dinatriumfumarat	$^1/_2\ C_2H_2(C_2O_4).Na_2$			84·1	88·7	92·7	96·1	98·7	101·0	16·9	108·1
272.	Dinatriummaleïnat	$^1/_2\ C_2H_2(C_2O_4).Na_2$	W.	D. Z. 2. 51	84·3	89·3	93·5	96·7	99·7	102·1	17·8	108·8
					84·4	89·1	93·7	96·8	99·2	101·2	16·8	
273.	Dinatriumglutarat	$^1/_2\ C_3H_6(C_2O_4).Na_2$			78·2	82·8	86·8	89·2	91·9	94·2	16·0	101·7
274.	Dinatriumäthylmalonat	$^1/_2\ C_3H_6(C_2O_4).Na_2$			78·6	83·3	87·6	90·9	93·1	95·3	16·7	102·7
275.	Dinatriumpyrotartrat	$^1/_2\ C_3H_6(C_2O_4).Na_2$	W.	D. Z. 2. 51	78·2	82·8	86·4	89·5	92·2	94·2	16	101·9
					78·4	82·7	86·7	90·3	92·3	94·7	16·3	
276	Dinatriumitakonat	$^1/_2\ C_3H_4(C_2O_4).Na_2$			80·7	85·5	89·5	92·2	95·2	97·0	16·3	104·5
277.	Dinatriummesakonat	$^1/_2\ C_3H_4(C_2O_4).Na_2$			80·6	85·1	89·4	92·2	94·4	96·6	16·0	104·2
278.	Dinatriumcitrakonat	$^1/_2\ C_3H_4(C_2O_4)\ Na_2$	W.	D. Z. 8. 445	81		90		95	98	17	104·7
279.	Dinatriumadipinat	$^1/_2\ C_4H_8(C_2O_4).Na_2$			75·7	80·1	83·6	86·4	88·9	90·9	15·2	98·8
280.	Dinatriumpimelat	$^1/_2\ C_5H_{10}(C_2O_4).Na_2$			73·9	78·5	82·1	85·2	87·5	88·9	15·0	97·2
281.	Dinatriumchinolinat	$^1/_2\ C_5H_3N(C_2O_4).Na_2$	W.	D. Z. 8. 445	76·7		85·5		91·3	93·5	16·8	101·4
			O.	D. Z. 2. 902	77·2	81·8	86·3	90·3	93·6	97·0	19·8	
282.	Dinatriumsuberat	$^1/_2\ C_6H_{12}(C_2O_4).Na_2$			72·3	76·3	80·4	82·8	84·9	87·3	15·0	95·2
283.	Dinatriumphtalat	$^1/_2\ C_6H_4(C_2O_4).Na_2$			76·7	81·8	85·7	89·6	91·6	93·8	17·0	101·1
284.	Dinatriumnitrophtalat	$^1/_2\ C_6H_3NO_2(C_2O_4).Na_2$	W.	D. Z. 8. 445	76		85			93	17	100
285.	Dinatriumsebacylat	$^1/_2\ C_8H_{16}(C_2O_4).Na_2$			69·4	73·3	76·6	79·5	81·5	84·4	15·0	92·0
286.	Dinatriumphenylpyridin-dikarbonat	$^1/_2\ C_{11}H_7(C_2O_4).Na_2$	O.	D. Z. 2. 902	70·5	74·4	78·5	82·1	85·1	88·6	18·1	94·4
287.	Dinatrium-α-Truxillat	$^1/_2\ C_{16}H_{14}(C_2O_4).Na_2$	Bader	D. Z. 5. 317	65·3	69·6	73·3	76·1	78·3	81·9	16·6	88·6
288.	Dinatrium-β-Truxillat	$^1/_2\ C_{16}H_{14}(C_2O_4).Na_2$	Bader	D. Z. 5. 317	65·3	69·4	73·1	76·7	79·3	82·9	17·6	89·0

E. Salze dreiwertiger Kationen [5]).

289.	Aluminiumsulfat	$^1/_6\ Al_2.(SO_4)_3$	W.	D. Z. 1. 541	47·8	56·7	66·6	77·7	89·1	100·3	52·5	(115·7) [6])
290.	Chromisulfat	$^1/_6\ Cr_2.(SO_4)_3$	W.	D. Z. 1. 541	63·0	73·2	84·8	98·2	111·6	119·8	56·8	(134·5) [6])

[1]) μ_∞ für MgS_2O_3 nach Tab. I berechnet, folgt nicht dem Gesetze von Kohlrausch (vgl. p. 203), ebensowenig wie $MgSO_4$, wurde daher aus dem Unterschiede von μ_v zwischen MgS_2O_3 und $MgSO_4$ berechnet.

[2]) korrigierte Werte von μ_v.

[4]) *H.* n. Shields l. c.

[3]) *H.* n. Shields, D. Z. 12, 179, ist wahrscheinlicher $Na_2B_2O_4 + B_2O_3$ in wässeriger Lösung.

[5]) Leider habe ich bis jetzt keine brauchbaren Salze drei- und mehrwertiger organischer Kationen auffinden können, da dieselben meist hydrolytisch gespalten sind, vergl. z. B. das bromwasserstoffsaure Triäthylentetramin v. Hofmann (Ber. 23, 3714); s. auch Ostwald, Lehrb. II 797.

[6]) *H?* Vgl. S. 203.

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	Δ	μ_∞	
291. Luteokobaltbromid	$^1/_3\,(NH_3)_6Co.Br_3$	*We. u. Mi.*	D. Z. **12.** 41	(108·9)	120·3	(130·0	138·1	144·8	149·9)	(41·0)	(150)	[1])
292. Roseokobaltbromid	$^1/_3\,(NH_3)_5(H_2O)Co.Br_3$	*We. u. Mi.*	D. Z. **12.** 42	(105·9)	116·5	(126·0	133·9	141·5	149·5)	(43·6)	(146)	[1])
293. Tetraminroseokobaltbromid	$^1/_3(NH_3)_4(H_2O)_2Co.Br_3$	*We. u. Mi.*	D. Z. **12.** 42	(103·5)	113·4	(122·5	129·9	136·1	142·1)	(38·6)	(143)	[1])

F. Salze dreiwertiger Anionen.

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	Δ	μ_∞	
294. Trikaliumferricyanid	$^1/_3\,(CN)_6Fe.K_3$	*W.*	D. Z. **1.** 541	121·3	129·5	137·1	143·6	148·4	153·0	31·7	160·2	
295. Trikaliumkobaltcyanid	$^1/_3\,(CN)_6Co.K_3$	*Ki.*	D. Z. **5.** 100			135·6	143·2	146·7	150·9		159·4	
296. Trikaliumchromicyanid	$^1/_3\,(CN)_6Cr.K_3$	*W.*	D. Z. **2.** 76	130·5	139·1	145·7	151·5	156·5	160·8	30·3	168·7	
297. Triammoniumeisenoxalat	$^1/_3\,(C_2O_4)_3Fe.(NH_4)_3$	*Ki.*	D. Z. **5.** 100		113·4	119·0	123·9	(127·6	129·1)		(142·5)	*H?*
298. Trikaliumchromoxalat	$^1/_3\,(C_2O_4)_3Cr.K_3$	*Ki.*	D. Z. **5.** 100				127·6	(132·5	135·5)		(145·6)	
299. Trinatrium-ψ-Akonitat	$^1/_3\,(C_3H_3)(C_3O_6)Na_3$	*O.*	D. Z. **2.** 903	84·3	90·8	97·4	103·8	109·1	113·9	29·6	121·2	
300. Trinatriumcitrat	$^1/_3\,(C_3H_5O)(C_3O_6).Na_3$	*W.*	D. Z. **8.** 446	81		95		105	109	28		
		O.	D. Z. **1.** 108	80·5	87·5	94·5	99·8	104·5	108·2	27·7	117·2	
301. Trinatriumpyridintrikarbonat (1 : 2 : 3)	$^1/_3\,(C_5H_2N)(C_3O_6).Na_3$	*O.*	D. Z. **2.** 902	82·1	88·8	95·8	102·1	107·7	113·1	31·0	119·6	
302. Trinatriumpyridintrikarbonat (1 : 2 : 4)	$^1/_3\,(C_5H_2N)(C_3O_6).Na_3$	*O.*	D. Z. **2.** 902	82·4	88·7	94·9	101·0	106·5	111·8	29·4	118·9	
303. Trinatriummethylpyridintrikarbonat	$^1/_3\,(C_6H_4N)(C_3O_6).Na_3$	*O.*	D. Z. **2.** 903	84·3	91·1	98·0	104·2	109·9	115·1	30·8	121·8	

G. Salze vierwertiger Kationen.

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	Δ	μ_∞	
304. Ammonplatindiammoniumchlorid	$^1/_4\,(NH_3)_6PtCl_4$	*We. u. Mi.*	D. Z. **12.** 54	95	108	(121	131	138	146)	(51)	(146)	[2])

H. Salze vierwertiger Anionen.

		Beob.	Litteratur	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	Δ	μ_∞	
305. Tetranatriumpyrophosphat	$^1/_4\,P_2O_7.Na_4$	*W.*	D. Z. **1.** 545	74·7	(84·5	93·8	102·4	107·9	110·5)	(35·8)	(123·9)	*H.*
306. Tetrakaliumferrocyanid	$^1/_4\,(CN)_6Fe.K_4$	*W.*	D. Z. **1.** 540	108·1	119·2	129·9	139·5	146·8	152·2	44·1	160·9	
307. Tetranatriumpropargylentetrakarbonat	$^1/_4\,(C_3H_2)(C_4O_8).Na_4$	*O.*	D. Z. **2.** 903	81·9	90·5	99·7	108·6	116·6	123·7	41·8	131·8	
308. Tetranatriumpyridintetrakarbonat	$^1/_4\,(C_5HN)(C_4O_8).Na_4$	*O.*	D. Z. **2.** 903	80·8	88·8	97·7	106·0	114·1	121·2	40·4	129·7	

J. Salze fünfwertiger Anionen.

309. Pentanatriumpyridinpentakarbonat	$^1/_5\,(C_5N)(C_5O_{10}).Na_5$	*O.*	D. Z. 2. 903	77·7	87·4	97·3	108·2	118·7	127·8	50·1	138·4	

K. Salze sechswertiger Anionen.

310. Hexanatriummellat	$^1/_6\,C_6(C_6O_{12})Na_6$	*W.*	D. Z. 8. 446	68		89		111	122	(54)	(137)	*H.*

[1]) μ_v wurde interpoliert. Δ ist wahrscheinlich wegen beginnender Zersetzung zu hoch.
[2]) Z.? μ_v interpoliert.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Die im vorangehenden Abschnitte gefundenen 310 Werte von μ_∞ sollen also nach dem von Ostwald auf die Grenzwerte reduzierten Gesetze von Kohlrausch 310 Gleichungen von der schon erwähnten Form

$$\mu_\infty = a^{\cdot} + a' \qquad (3^a)$$

liefern. In diesen 310 Gleichungen kommen aber (310 + 1) Unbekannte, nämlich für die verschiedenen Salze die Konstanten

$a^{\cdot}_{Na}$; $a^{\cdot}_{1/2\,Ca}$ . . . . $a^{\cdot}_x$ für Kationen

und

a'_{Cl}; $a'_{1/2\,SO_4}$ . . . . . . a'_y für Anionen vor,

und zwar aus dem Grunde, weil natürlich niemals je zwei Anionen oder je zwei Kationen allein zu einer solchen Bestimmungsgleichung (3a) kombiniert werden können und daher mit jeder neuen Gleichung (3a) auch eine neue Unbekannte a für ein neues Ion hinzutritt. Aus Gleichung (3a) resp. aus den Grenzwerten μ_∞ allein lassen sich also die einzelnen Unbekannten d. h. die jedem Ion zugehörigen Konstanten a, die „Wanderungsgeschwindigkeit" des Ions[1]), nicht berechnen. Hierzu bedürfen wir vielmehr noch einer unabhängigen 311ten Bestimmungsgleichung, in welcher nur eine oder einige schon in den übrigen 310 Gleichungen (3a) vorhandene Unbekannte a vorkommen.

Eine solche ist denn auch in der auf S. 194 gegebenen, von Kohlrausch aufgestellten Beziehung der Leitfähigkeit zur Überführungszahl vorhanden in der Form:

$$a^{\cdot} = (1 - n')\mu_\infty \qquad (2^d)$$

[1]) auch „Beweglichkeit" oder „äquivalente Leitfähigkeit" des Ions genannt.

wo $a^{\cdot}$ die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations,
n' die Überführungszahl des Anions
und μ_{∞} die äquivalente Leitfähigkeit des aus den beiden Ionen gebildeten Salzes beim Grenzwerte bedeutet.

Dieses Salz muss natürlich eines der obigen 310 Salze sein, für welche der Grenzwert bestimmt worden ist.

Da n' bei den meisten älteren Bestimmungen der Überführungszahl sich häufig noch als eine Funktion der Verdünnung selbst bei mässiger Konzentration erwiesen hat, so dürften nur die an den verdünntesten Lösungen der Silbersalze ($^1/_{50}$ bis $^1/_{100}$ normal) angestellten Messungen von μ_{∞} und n' durch Loeb und Nernst[1]), die sich auch durch grosse Genauigkeit auszeichnen, für unsere Zwecke brauchbar sein.

Silbernitrat, dessen Überführungszahl sich innerhalb der Verdünnungen 10 bis 100 Liter ziemlich konstant erwies, ergab:

$$n' = 0{\cdot}523,$$

während nach Tabelle II A $\mu_{\infty} = 124{\cdot}2;$

mithin ist nach Gleichung (2^d) die Wanderungsgeschwindigkeit des Silberions bei 25°00:

$$a^{\cdot}_{Ag} = 0{\cdot}477 \times 124{\cdot}2 = 59{\cdot}2$$ in Reziproken der Quecksilbereinheit.

Im Mittel erhalten Loeb und Nernst aus ihren Versuchen an 8 Salzen nach Gleichung (2^d) den Wert

$$\underline{a^{\cdot}_{Ag}} = \underline{59{\cdot}1}$$

welchen auch wir benützen werden. Nach Gleichung (3^a) ist demnach

$$\underline{a'_{NO_3}} = \mu_{\infty\, AgNO_3} - a^{\cdot}_{Ag} = 124{\cdot}2 - 59{\cdot}1 = \underline{65{\cdot}1};$$

ebenso erhalten wir nun nach Tabelle II A und II B die Wanderungsgeschwindigkeiten:

$$\underline{a^{\cdot}_{Na}} = \mu_{\infty\, Na.NO_3} - a'_{NO_3} = 114{\cdot}3 - 65{\cdot}1 = \underline{49{\cdot}2},$$

$$\underline{a'_{Cl}} = \mu_{\infty\, Na.Cl} - a^{\cdot}_{Na} = 119{\cdot}4 - 49{\cdot}2 = \underline{70{\cdot}2},$$

$$\underline{a^{\cdot}_{K}} = \mu_{\infty KCl} - a'_{Cl} = 140{\cdot}8 - 70{\cdot}2 = \underline{70{\cdot}6}.$$

[1]) Loeb und Nernst, Diese Zeitschr. 2, 948; auch Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 675.

Um also z. B. für Chlorhydride die relativen äquivalenten Wanderungsgeschwindigkeiten $a^{\cdot}$ der Kationen (in Reziproken der Quecksilbereinheit) zu finden, brauchen wir nur von dem Grenzwerte μ_{∞} des Salzes den Wert $a'_{Cl} = 70{\cdot}2$ abzuziehen.

Ebenso erhält man aus dem *Na*- resp. *K*-Salze einer Säure die äquivalente Wanderungsgeschwindigkeit a' des Anions, wenn man von dem zugehörigen äquivalenten Grenzwerte μ_{∞} den Wert $a^{\cdot}_{Na} = 49{\cdot}2$ resp. $a^{\cdot}_{K} = 70{\cdot}6$ abzieht.

Auf diesem Wege ist in der folgenden Tabelle III aus den Werten von μ_{∞} bei 25°00 die äquivalente Wanderungsgeschwindigkeit $a^{\cdot}$ oder a' von ungefähr 300 Ionen berechnet[1]). Die Reihenfolge ist möglichst dieselbe wie in Tabelle II:

In der ersten Vertikalreihe steht die laufende Nummer (aus Tab. II) und der Name des Ions,

in der zweiten (Ion) steht die Formel des Ions bezogen auf Äquivalente,

in der dritten (Äquivalentgewicht) das g-Äquivalentgewicht des Ions pro 96540 Coulomb,

in der vierten (Zahl der Atome) die Zahl der Atome, aus welchen das Ion besteht, pro Äquivalent (96540 Coulomb),

in der fünften die gefundene äquivalente Wanderungsgeschwindigkeit a des Ions in Reziproken der Quecksilbereinheit,

in der sechsten (ber.) der aus $\mu_{\infty} = a^{\cdot} + a'$ nach Tabelle I berechnete Wert μ_{128} bei 25°00,

in der siebenten (gef.) steht zum Vergleich der direkt gemessene Wert von μ_{128} (aus Tabelle II),

in der achten die Differenz zwischen der sechsten und siebenten Reihe.

---

[1]) Die direkt in Tabelle II und III gegebenen Werte von μ_v, μ_{∞} und a sind also mit 10^{-7} zu multiplizieren, wenn man das Volumen v in Litern und die spezifische Leitfähigkeit in Reziproken der Siemens-Einheit als den reziproken Widerstand einer 100 cm langen Säule von 0·01 cm² Querschnitt definiert (Ostwald, Lehrb. II, 622). Dagegen bedeutet die angegebene Zahl direkt den Wert μ_v und a, wenn man als Einheit der spezifischen Leitfähigkeit den reziproken Widerstand eines Würfels von 1 cm Seite ebenfalls in Siemens-Einheiten annimmt und v in ccm misst (Ostwald, Hand- und Hilfsbuch S. 273).

Tabelle III. Werte von a bei 25°0.

A. Einwertige Kationen.

	Ion	Äquiv.-Gewicht	Zahl der Atome	$a^{\cdot}$	μ_{128} ber.	μ_{128} gef.	μ_{128} Diff.	
a. Anorganische Kationen:								
Wasserstoff	$H^{\cdot}$	1	1	(325)				Vgl. Ostwald, Lehrb. 2. Aufl. II, 676.
1. Lithium	$Li^{\cdot}$	7·0	1	39·8	102·0	102·6	— 0·6	
2. Natrium	$Na^{\cdot}$	23	1	49·2	111·4	112·5	— 1·1	
3. Kalium	$K^{\cdot}$	39	1	70·6	132·8	132·7	+ 0·1	
4. Rubidium	$Rb^{\cdot}$	85	1	73·5	135·7	136·0	— 0·3	
5. Cäsium	$Cs^{\cdot}$	133	1	73·6	135·8	136·1	— 0·3	
6. Silber	$Ag^{\cdot}$	108	1	59·1	116·2	117·7	— 1·5	
7. Thallium	$Tl^{\cdot}$	204	1	69·5	126·6	129·0	— 2·4	
8. Karbonatokobalttetrammonium	$(NH_3)_4(CO_3)Co$	187	21	(35)	(100)	(99)	+ 1	
b. Organische Ammoniumionen:								
9. Ammonium	$H_4N^{\cdot}$	18	5	70·4	132·6	133·0	— 0·4	
10. Methylammonium	$H_6CN^{\cdot}$	32	8	57·6	119·8	119·9	— 0·1	
11. Guanidin	$N_2H_6CN^{\cdot}$	60	10	49·8	112·0	112·4	— 0·4	
12. Äthylammonium	$H_8C_2N^{\cdot}$	46	11	46·8	109·0	109·2	— 0·2	
13. Dimethylammonium	$H_8C_2N^{\cdot}$	46	11	50·1	112·3	112·6	— 0·3	
14. β-Bromäthylammonium	$BrH_7C_2N^{\cdot}$	125	11	39·4	104·4	104·9	— 0·5	
15. Propylammonium	$H_{10}C_3N^{\cdot}$	60	14	40·1	102·3	102·6	— 0·3	
16. Isopropylammonium	$H_{10}C_3N^{\cdot}$	60	14	40·0	102·2	102·5	— 0·3	
17. Allylammonium	$H_8C_3N^{\cdot}$	58	12	41·5	103·7	103·9	— 0·2	
18. Trimethylammonium	$H_{10}C_3N^{\cdot}$	60	14	47·0	109·2	109·5	— 0·3	
19. Isobutylammonium	$H_{12}C_4N^{\cdot}$	74	17	36·3	98·5	98·9	— 0·4	
20. Methyläthylkarbinammonium	$H_{12}C_4N^{\cdot}$	74	17	36·2	98·4	98·9	— 0·5	
21. Trimethylkarbinammonium	$H_{12}C_4N^{\cdot}$	74	17	36·6	98·8	99·3	— 0·5	
22. Diäthylammonium	$H_{12}C_4N^{\cdot}$	74	17	36·1	98·3	98·6	— 0·3	
23. Tetramethylammonium	$H_{12}C_4N^{\cdot}$	74	17	43·6	105·8	106·0	— 0.2	
24. Jodmethyltrimethylammonium	$JH_{11}C_4N^{\cdot}$	200	17	37·2	99·4	100·2	— 0·8	

25. Isoamylammonium	$H_{14}C_5N\cdot$	88	20	33.9	96·1	96·5	— 0·4
26. Piperidinium	$H_{12}C_5N\cdot$	86	18	35·8	98·0	98·4	— 0·4
27. Methyldiäthylammonium	$H_{14}C_5N\cdot$	88	20	35·8	98·0	98·3	— 0·3
28. Vinyltrimethylammonium	$H_{12}C_5N\cdot$	86	18	41·8	104·0	104·5	— 0·5
29. Trimethyläthylammonium	$H_{14}C_5N\cdot$	88	20	40·4	102·6	103·0	— 0·4
30. *β*-Chloräthyltrimethylammonium	$ClH_{13}C_5N\cdot$	123	20	37·3	99·5	99·9	— 0·4
31. *β*-Bromäthyltrimethylammonium	$BrH_{13}C_5N\cdot$	167	20	36·2	98·4	99·0	— 0·6
32. Dipropylammonium	$H_{16}C_6N\cdot$	102	23	30·4	92·6	92·8	— 0·2
33. Triäthylammonium	$H_{16}C_6N\cdot$	102	23	32·6	94·8	95·2	— 0·4
34. Pyridinmethylium	$H_8C_6N\cdot$	94	15	44·3	106·5	106·8	— 0·3
35. Trimethylallylammonium	$H_{14}C_6N\cdot$	100	21	38·1	100·3	101·0	— 0·7
36. Trimethylpropylammonium	$H_{16}C_6N\cdot$	102	23	36·2	98·4	98·8	— 0·4
37. Dimethyldiäthylammonium	$H_{16}C_6N\cdot$	102	23	38·2	100·4	100·9	— 0·5
38. Benzylammonium	$H_{10}C_7N\cdot$	108	18	34·2	96·4	96·8	— 0·4
39. Pyridinäthylium	$H_{10}C_7N\cdot$	108	18	38·7	100·9	101·4	— 0·5
40. Picolinmethylium	$H_{10}C_7N\cdot$	108	18	38·9	101·1	101·6	— 0·5
41. Trimethylisobutylammonium	$H_{18}C_7N\cdot$	116	26	33.9	96·1	96·5	— 0·4
42. Methyltriäthylammonium	$H_{18}C_7N\cdot$	116	26	34·4	96·6	97·0	— 0·4
43. Jodmethyltriäthylammonium	$\cdot JH_{17}C_7N\cdot$	242	26	30·8	93·0	93·5	— 0·5
44. *α*-Lutidinmethylium	$H_{12}C_8N\cdot$	122	21	35·2	97·4	97·9	— 0·5
45. *α*-Picolinäthylium	$H_{12}C_8N\cdot$	122	21	35·1	97·3	97·6	— 0·3
46. Coniin	$H_{18}C_8N\cdot$	128	27	28·0	90·2	90·8	— 0·6
47. Diisobutylammonium	$H_{20}C_8N\cdot$	130	29	26·9	89·1	89·3	— 0·2
48. Trimethylisoamylammonium	$H_{20}C_8N\cdot$	130	29	30·8	93·0	93·3	— 0·3
49. Teträthylammonium	$H_{20}C_8N\cdot$	130	29	32·2	94·4	94·8	— 0·4
50. Trimethylphenylammonium	$H_{14}C_9N\cdot$	136	24	34·3	96·5	97·0	— 0·5
51. Tripropylammonium	$H_{22}C_9N\cdot$	144	32	25·6	87·8	88·4	— 0·6
52. Triäthylallylammonium	$H_{20}C_9N\cdot$	142	30	31·5	93·7	94·2	— 0·5
53. Triäthylpropylammonium	$H_{22}C_9N\cdot$	144	32	29·5	91·7	92·2	— 0·5
54. Chinolinmethylium	$H_{10}C_{10}N\cdot$	144	21	36·5	98·7	99·0	— 0·3
55. Isochinolinmethylium	$H_{10}C_{10}N\cdot$	144	21	36·6	98·8	99·0	— 0·2
56. Dimethyläthylphenylammonium	$H_{16}C_{10}N\cdot$	150	27	32.9	95·1	95·4	— 0·3
57. Phenocoll	$NO_2H_{15}C_{10}N\cdot$	195	29	26·1	88·3	88·7	— 0·4
58. Menthylammonium	$H_{22}C_{10}N\cdot$	156	33	26·0	88·2	88·7	— 0·5
59. Diisoamylammonium	$H_{24}C_{10}N\cdot$	158	35	24·2	86·4	86·9	— 0·5
60. Triäthylisobutylammonium	$H_{24}C_{10}N\cdot$	158	35	29·1	91·3	91·9	— 0·6
61. Triäthylisoamylammonium	$H_{26}C_{11}N\cdot$	172	38	26.3	88·5	88·7	— 0·2

	Ion	Äquiv.-Gewicht	Zahl der Atome	α'	μ_{128} ber.	μ_{128} gef.	μ_{128} Diff.
62. Trimethyl-α-Naphtylammonium	$H_{16}C_{13}N^{\cdot}$	186	30	30·6	92·8	93·0	— 0·2
63. Trimethyl-β-Naphtylammonium	$H_{16}C_{13}N^{\cdot}$	186	30	30·4	92·6	93·1	— 0·5
64. Morphin	$O_3H_{20}C_{17}N^{\cdot}$	286	41	23·0	85·2	85·7	— 0·5
65. Cocaïn	$O_4H_{22}C_{17}N^{\cdot}$	304	44	23·9	86·1	86·4	— 0·3
66. Rechtscocaïn	$O_4H_{22}C_{17}N^{\cdot}$	304	44	23·3	85·5	85·9	— 0·4
67. Morphinmethylium	$O_3H_{22}C_{18}N^{\cdot}$	300	44	23·9	86·1	86·6	— 0·5
68. Kodeïn	$O_3H_{22}C_{18}N^{\cdot}$	300	44	23·2	85·4	86·1	— 0·7
69. Akonitin	$O_{11}H_{44}C_{32}N^{\cdot}$	618	88	16·7	78·9	79·5	— 0·6
c. Phosphoniumionen:							
70. Tetramethylphosphonium	$H_{12}C_4P^{\cdot}$	91	17	39·6	101·8	102·1	— 0·3
71. Teträthylphosphonium	$H_{20}C_8P^{\cdot}$	147	29	30·6	92·8	93·2	— 0·5
72. Methyltriphenylphosphonium	$H_{18}C_{19}P^{\cdot}$	277	38	24·1	86·3	86·8	— 0·5
73. Äthyltriphenylphosphonium	$H_{20}C_{20}P^{\cdot}$	291	41	23·4	85·6	86·0	— 0·4
74. Propyltriphenylphosphonium	$H_{22}C_{21}P^{\cdot}$	305	44	22·8	85·0	85·5	— 0·5
75. Isoamyltriphenylphosphonium	$H_{26}C_{23}P^{\cdot}$	333	50	21·2	83·4	83·8	— 0·4
76. Triphenylbenzylphosphonium	$H_{22}C_{25}P^{\cdot}$	353	48	22·4	84·6	85·1	— 0·5
77. Tetrabenzylphosphonium	$H_{28}C_{28}P^{\cdot}$	395	57	(22·0)			
d. Arsoniumionen:							
78. Tetramethylarsonium	$H_{12}C_4As^{\cdot}$	135	17	38·0	100·2	100·9	— 0·7
79. Teträthylarsonium	$H_{20}C_8As^{\cdot}$	191	29	29·9	92·1	92·6	— 0·5
e. Stiboniumionen:							
80. Tetramethylstibonium	$H_{12}C_4Sb^{\cdot}$	180	17	32·0	94·2	94·6	— 0·4
81. Teträthylstibonium	$H_{20}C_8Sb^{\cdot}$	236	29	27·5	89·7	90·0	— 0·3
f. Sulfiniumionen:							
82. Trimethylsulfinium	$H_9C_3S^{\cdot}$	77	13	47·6	109·8	108·6	+ 1·2
83. Triäthylsulfinium	$H_{15}C_6S^{\cdot}$	119	22	35·6	97·8	96·8	+ 1·0
g. Telluriniumionen:							
84. Trimethyltellurinium	$H_9C_3Te^{\cdot}$	170	13	38·2	100·4	99·5	+ 0·9
85. Triäthyltellurinium	$H_{15}C_6Te^{\cdot}$	212	22	33·8	96·0	95·1	+ 0·9

h. einwertige Diammoniumionen:

86. Hydrazin	$(NH_4O)H_3N\cdot$	51	10	(57·0)	(119·2)	117·8	+1·4	
87. Äthylendiammonium	$(NH_4O)C_3H_7N\cdot$	97	19	(42·4)	(104·6	106·0)	−1·4	
88. Cinchonin	$(NH_2O)OC_{19}H_{23}N\cdot$	313	48	(24·1)	86·3	85·3	+1·0	
89. Cinchonidin	$(NH_2O)OC_{19}H_{23}N\cdot$	313	48	(23·7)	85·9	84·8	+1·1	
90. Chinin	$(NH_2O)O_2C_{20}H_{25}N\cdot$	343	52	(22·4)	84·6	83·9	+0·7	
91. Strychnin	$(NH_2O)O_2C_{21}H_{23}N\cdot$	353	51	(25·3)	87·5	86·6	+0·9	
92. Brucin	$(NH_2O)O_4C_{23}H_{27}N\cdot$	413	59	(22·4)	84·6	83·9	+0·7	
93. Strychninäthylium	$(NH_2O)O_2C_{23}H_{27}N\cdot$	381	57	(24·5)	86·7	85·9	+0·8	
94. Strychninbromäthylium	$(NH_2O)O_2C_{23}BrH_{26}N\cdot$	460	57	(24·8)	87·0	86·5	+0·5	
95. Brucinäthylium	$(NH_2O)O_4C_{25}H_{31}N\cdot$	441	65	(23·0)	85·2	84·2	+1·0	
96. Brucinbromäthylium	$(NH_2O)O_4C_{25}BrH_{30}N\cdot$	520	65	(23·2)	85·4	84·4	+1·0	
97. Brucinisoamylium	$(NH_2O)O_4C_{28}H_{37}N\cdot$	483	74	(22·6)	84·8	83·8	+1·0	

i. Kationen der hydrolytisch spaltbaren Chlorhydride:

98. Pyridin	$H_6C_5N\cdot$	80	12	(44·1)	106·3	106·5	−0·2	
99. Anilin	$H_8C_6N\cdot$	94	15	(35·9)	98·0	98·3	−0·3	
100. α-Picolin	$H_8C_6N\cdot$	94	15	(39·1)	101·3	101·9	−0·6	
101. Dimethylpyridin	$H_{10}C_7N\cdot$	108	18	(36·6)	98·8	98·8	±0·0	
102. Äthylpyridin	$H_{10}C_7N\cdot$	108	18	(36·8)	99·0	99·1	−0·1	
103. Methylanilin	$H_{10}C_7N\cdot$	108	18	(35·0)	97·2	97·5	−0·3	
104. *o*-Toluidin	$H_{10}C_7N\cdot$	108	18	(33·5)	95·7	96·1	−0·4	
105. *m*-Toluidin	$H_{10}C_7N\cdot$	108	18	(32·8)	95·0	95·3	−0·3	
106. *p*-Toluidin	$H_{10}C_7N\cdot$	108	18	(33·0)	95·0	95·4	−0·4	
107. asymm. *m*-Xylidin	$H_{12}C_8N\cdot$	122	21	(30·0)	92·2	92·5	−0·3	
108. Äthylanilin	$H_{12}C_8N\cdot$	122	21	(30·5)	92·7	92·9	−0·2	
109. Dimethylanilin	$H_{12}C_8N\cdot$	122	21	(33·8)	96·0	96·3	−0·3	
110. Kollidin	$H_{12}C_8N\cdot$	122	21	(34·8)	97·0	97·6	−0·6	
111. Isochinolin	$H_8C_9N\cdot$	130	18	(35·2)	97·4	97·2	+0·2	
112. Chinolin	$H_8C_9N\cdot$	130	18	(35·1)	97·3	97·3	±0·0	
113. ψ-Cumidin	$H_{14}C_9N\cdot$	136	24	(29·2)	91·4	91·8	−0·4	
114. Methyläthylanilin	$H_{14}C_9N\cdot$	136	24	(30·4)	92·6	92·9	−0·3	
115. Chinaldin	$H_{10}C_{10}N\cdot$	144	21	(30·4)	92·6	92·6	±0·0	
116. Lepidin	$H_{10}C_{10}N\cdot$	144	21	(31·6)	93·8	93·8	±0·0	
117. Diäthylanilin	$H_{16}C_{10}N\cdot$	150	27	(28·6)	90·8	90·9	−0·1	
118. Hydroxylamin	$OH_4N\cdot$	34	6	(49·0)				geschätzt.

B. Einwertige Anionen.

	Ion	Äquiv.-Gewicht	Zahl der Atome	a'	μ_{128} ber.	μ_{128} gef.	μ_{128} Diff.	
a. Imidionen[1]:								
119. Succinimid	$O_2H_4C_4N'$	82	11	(37·9)				
120. Acetylcyanamid	NOH_3C_3N'	83	9	37·3	78·5	79·1	— 0·6	
121. Cyanamidokohlensäureäther	$NO_2H_5C_4N'$	113	13	33·5	74·7	75·4	— 0·7	
122. Cyanamidokohlensäureäther					96·1	95·0	+ 1·1	
123. Benzoylcyanamid	NOH_5C_8N'	145	16	29·6	70·8	71·6	— 0·8	
124. Azimid	N_3'	42	3	60·3	122·7	124·1	— 1·4	
125. Azimid					101·5	102·2	— 0·7	
b. anorganische einwertige Anionen:								
Hydroxyl	HO'	17	2	(167)				Vergl. S. 293
130. Fluor	Fl'	19	1	50·8	92·0	92·4	— 0·4	
2. 3. Chlor	Cl'	35.5	1	70·2				
126. Brom	Br'	80	1	73·0	114·2	113·8	+ 0·4	Berechn. aus der ziemlich konstanten Gleichheit von μ_0 für Xanthokobaltbromid u. Xanthokobaltnitrit nach We. und Mi. D. Z. 12, 43 und 48.
127. Brom					135·6	136·1	— 0·5	
128. Jod	J'	127	1	72·0	113·2	112·3	+ 0·9	
129. Jod					134·6	135·4	— 0·8	
142. Cyan	CN'	26	2	(73·5)				
Anion der salpetrigen Säure	NO_2'	46	3	(73)				
131. Salpetersäure	NO_3'	62	4	65·1	106·3	107·4	— 1·1	
132. Chlorsäure	ClO_3'	84	4	59·0	100·2	100·5	— 0·3	
133. Bromsäure	BrO_3'	128	4	50·5	113·1	113·2	— 0·1	
134. Jodsäure	JO_3'	175	4	37·9	79·1	79·5	— 0·4	
135. Perchlorsäure	ClO_4'	100	5	(68·8)	110·0	111·0	— 1·0	
136. Perjodsäure	JO_4'	191	5	51·3	92·5	92·9	— 0·4	
137. Permangansäure	MnO_4'	119	5	56·9	119·5	119·9	— 0·4	
140. unterphosphorige Säure	H_2PO_2'	65	5	41·8	89·3	88·2	+ 1·1	
138. Orthophosphorsäure	H_2PO_4'	97	7	33·5	74·7	75·1	— 0·4	

[1]) Wir haben hier im Gegensatze zu den Ammoniumionen den Stickstoff als Träger negativer Elektrizität, falls keine H_2O-Addition eintritt.

139. Orthoarsensäure	H_2AsO_4'	141	7	31·7	72·9	73·2	− 0·3
141. (Trijodwasserstoffsäure)	J_3'	381	3	(44·2)			
143. Silbercyanwasserstoffsäure	AgC_2N_2'	160	5	(46·5)			
144. Ammonplatotrichlorwasserstoffsäure	$(NH_3)PtCl_3'$	319	8	(34·2)			
145. des Erdmannschen *Co*-Salzes	$(NH_3)_2(NO_2)_4Co'$	277	21	(27·8)			

c. organische einwertige Anionen (zumeist nach Ostwald, Lehrb. II, 678):

146. **Anion der Ameisensäure**	HCO_2'	45	4	51·2	92·4	92·6	− 0·4
147. Essigsäure	$H_3C_2O_2'$	59	7	38·3	79·5	79·7	− 0·2
148. Monochloressigsäure	$ClH_2C_2O_2'$	94	7	37·3	78·5	78·7	− 0·2
149. Dichloressigsäure	$Cl_2HC_2O_2'$	128	7	35·4	76·6	77·0	− 0·4
150. Trichloressigsäure	$Cl_3C_2O_2'$	163	7	32·8	74·0	74·2	− 0·2
151. Bromessigsäure	$BrH_2C_2O_2'$	138	7	36·2	77·4	77·7	− 0·3
152. Thiacetsäure	H_3C_2OS'	75	7	42·7	83·9	84·2	− 0·3
156. Glykolsäure	$H_3C_2O_3'$	75	8	37·6	78·8	79·0	− 0·2
153. Propionsäure	$H_5C_3O_2'$	73	10	34·3	75·5	75·9	− 0·4
154. β-Jodpropionsäure	$JH_4C_3O_2'$	199	10	30·8	72·0	72·1	− 0·1
155. Akrylsäure	$H_3C_3O_2'$	71	8	34·8	76·0	76·2	− 0·2
157. Milchsäure	$H_5C_3O_3'$	93	11	32·9	74·1	74·1	± 0·0
158. Trichlormilchsäure	$Cl_3H_2C_3O_3'$	193	11	28·4	69·6	69·8	− 0·2
159. Buttersäure	$H_7C_4O_2'$	87	13	30·7	71·9	72·2	− 0·3
160. Isobuttersäure	$H_7C_4O_2'$	87	13	30·9	72·1	72·5	− 0·4
161. α-Krotonsäure	$H_5C_4O_2'$	85	11	32·0	73·2	73·2	± 0·0
162. β-Krotonsäure	$H_5C_4O_2'$	85	11	32·2	73·4	73·6	− 0·2
163. Tetrolsäure	$H_3C_4O_2'$	83	9	35·7	76·9	77·2	− 0·3
164. α-Chlorisokrotonsäure	$ClH_4C_4O_2'$	120	11	31·9	73·1	73·2	− 0·1
165. β-Chlorkrotonsäure	$ClH_4C_4O_2'$	120	11	31·9	73·1	73·1	± 0·0
166. β-Chlorisokrotonsäure	$ClH_4C_4O_2'$	120	11	31·7	72·9	73·0	− 0·1
167. Valeriansäure	$H_9C_5O_2'$	101	16	28·8	70·0	70·3	− 0·3
168. Angelikasäure	$H_7C_5O_2'$	99	14	29·4	70·6	71·1	− 0·5
169. Tiglinsäure	$H_7C_5O_2'$	99	14	29·6	70·8	71·1	− 0·3
170. Brenzschleimsäure	$H_3C_5O_3'$	111	11	33·5	74·7	74·5	+ 0·2
171. Succinursäure	$N_2H_7C_5O_4'$	159	18	26·6	67·8	68·1	− 0·3
172. Kapronsäure	$H_{11}C_6O_2'$	115	19	27·4	68·6	68·9	− 0·3
173. Hydrosorbinsäure	$H_9C_6O_2'$	113	17	28·8	70·0	70·5	− 0·5
174. Nikotinsäure	$NH_4C_6O_2'$	122	13	31·9	73·1	73·2	− 0·1
175. Pikrinsäure	$N_3H_2C_6O_7'$	228	18	31·5	72·7	73·2	− 0·5

	Ion	Äquiv.-Gewicht	Zahl der Atome	α'	μ_{128} ber.	μ_{128} gef.	μ_{128} Diff.
176. Benzoësäure	$H_5C_7O_2'$	121	14	31·2	72·4	72·1	+ 0·3
177. *o*-Chlorbenzoësäure	$ClH_4C_7O_2'$	156	14	30·8	72·0	72·1	— 0·1
178. *m*-Brombenzoësäure	$BrH_4C_7O_2'$	200	14	30·7	71·9	72·2	— 0·3
179. *o*-Amidobenzoësäure	$NH_6C_7O_2'$	136	16	(29·8)	71·0	71·4	— 0·4
180. *m*-Amidobenzoësäure	$NH_6C_7O_2'$	136	16	29·9	71·1	71·4	— 0·3
181. *o*-Nitrobenzoësäure	$NH_4C_7O_4'$	166	16	29·8	71·0	71·2	— 0·2
182. *p*-Nitrobenzoësäure	$NH_4C_7O_4'$	166	16	30·1	71·3	71·5	— 0·2
183. Salicylsäure	$H_5C_7O_3'$	137	15	32·2	73·4	73·6	— 0·6
184. *o*-Toluylsäure	$H_7C_8O_2'$	135	17	29·9	71·1	71·1	— 0·0
185. *m*-Toluylsäure	$H_7C_8O_2'$	135	17	30·0	71·2	71·3	— 0·1
186. *p*-Toluylsäure	$H_7C_8O_2'$	135	17	29·6	70·8	70·8	± 0·0
187. *α*-Toluylsäure	$H_7C_8O_2'$	135	17	29·8	71·0	71·1	— 0·1
188. Anissäure	$H_7C_8O_3'$	151	18	28·6	69·8	70·4	— 0·6
189. Mandelsäure	$H_7C_8O_3'$	151	18	28·3	69·5	69·6	— 0·1
190. Phenylglykolsäure	$H_7C_8O_3'$	151	18	28·0	69·2	69·4	— 0·2
191. Oxydehydracetsäure	$H_7C_8O_5'$	183	20	27·1	68·3	68·0	— 0·3
192. Zimmtsäure	$H_7C_9O_2'$	147	18	27·3	68·5	68·6	— 0·1
193. Atropasäure	$H_7C_9O_2'$	147	18	27·1	68·3	68·5	— 0·2
194. Phenylpropiolsäure	$H_5C_9O_2'$	145	16	27·5	68·7	69·0	— 0·3
195. Phtalursäure	$N_2H_7C_9O_4'$	207	22	24·6	65·8	66·1	— 0·3
196. Phtalanilsäure	$NH_{10}C_{14}O_3'$	240	28	24·3	65·5	65·9	— 0·4
197. des Laktons der Anilido-*β*-Isobutters.	$NH_{18}C_{14}O_4'$	264	37	23·9	65·1	65·7	— 0·6
198. Laktons der *o*-Toluido-*β*-Isobutters.	$NH_{20}C_{15}O_4'$	278	40	23·0	64·2	64·8	— 0·6
199. Laktons der *p*-Toluido-*β*-Isobutters.	$NH_{20}C_{15}O_4'$	278	40	22·8	64·0	64·6	— 0·6
d. einwertige Anionen zweiwertiger organischer Säuren:							
200. der Weinsäure	$H_5C_4O_6'$	149	15	(34)			
201. der Traubensäure	$H_5C_4O_6'$	149	15	(34)			
202. Äpfelsäure	$H_5C_4O_5'$	133	14	(34)			
203. Citrakonsäure	$H_5C_5O_4'$	129	14	(32)			
204. Brenzweinsäure	$H_7C_5O_4'$	131	16	(33)			
205. Malonsäure	$H_3C_3O_4'$	103	10	(38)			
206. Oxalsäure	HC_2O_4'	89	7	(44)			
207. *o*-Nitrophtalsäure	$NH_4C_8O_6'$	210	19	(31)			

207. *o*-Nitrophtalsäure	$NH_4C_8O_6'$	210	19	(31)				

e. Anionen der Alkylsulfate und Sulfonsäuren:

208. Methylschwefelsäure	CH_3SO_4'	111	9	(44·7)	85·9	86·5	—0·6	
209. Äthylschwefelsäure	$C_2H_5SO_4'$	125	12	41·6	82·8	83·6	—0·8	
210. Propylschwefelsäure	$C_3H_7SO_4'$	139	15	36·1	77·3	77·3	±0·0	
211. Isobutylschwefelsäure	$C_4H_9SO_4'$	153	18	32·3	73·5	74·0	—0·5	
212. Benzolsulfonsäure	$C_6H_5SO_3'$	157	15	34·3	75·5	76·0	—0·5	Derwegenseiner Höhe unwahrscheinliche Wert von *L.* u. *N.* weichterheblich ab. D. Z. 2. 962.
213. Nitrobenzolsulfonsäure	$NC_6H_4SO_5'$	202	17	32·8	74·0	74·8	—0·8	
214. Naphtalinsulfonsäure	$C_{10}H_7SO_3'$	207	21	30·2	71·4	71·9	—0·5	
215. *ψ*-Kumolsulfonsäure	$C_9H_{11}SO_3'$	199	24	27·2	68·4	69·0	—0·6	

f.

216. Kakodylsäure	$H_6C_2AsO_2'$	137	11	(23)	(65)	66	(—1)	

C. Zweiwertige Kationen.

a. anorganische:

				$a^{\cdot}$			
217. 218. Magnesium	$^1/_2\ Mg^{\cdot\cdot}$	$^{24}/_2$	$^1/_2$	(58)	(112 107	110 108	+2) —1)
222. Calcium	$^1/_2\ Ca^{\cdot\cdot}$	$^{40}/_2$	$^1/_2$*	(62)			
221. Strontium	$^1/_2\ Sr^{\cdot\cdot}$	$^{87}/_2$	$^1/_2$	(63)			
219. 220. Baryum	$^1/_2\ Ba^{\cdot\cdot}$	$^{137}/_2$	$^1/_2$	(64)	(118 113	118 112	±0) +1)
225. Kupfer	$^1/_2\ Cu^{\cdot\cdot}$	$^{63}/_2$	$^1/_2$	(59)			
223. Zink	$^1/_2\ Zn^{\cdot\cdot}$	$^{66}/_2$	$^1/_2$	(54)			
224. Kadmium	$^1/_2\ Cd^{\cdot\cdot}$	$^{112}/_2$	$^1/_2$	(55)			
226. Platodiammonium	$^1/_2\ Pt(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$	$^{262}/_2$	$^{17}/_2$	74·1	128·3	128·9	—0·6
227. Chlorplatindiammonium	$^1/_2\ Cl_2Pt(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$	$^{334}/_2$	$^{19}/_2$	(54·3)			
228. Bromopurpureokobalt	$^1/_2\ BrCo(NH_3)_5^{\cdot\cdot}$	$^{224}/_2$	$^{22}/_2$	(59·1)			
229. Xanthokobalt	$^1/_2\ (NO_2)Co(NH_3)_5^{\cdot\cdot}$	$^{190}/_2$	$^{24}/_2$	(47)			

b. organische:

230. Äthylendiammonium	$^1/_2\ C_2H_{10}N_2^{\cdot\cdot}$	$^{62}/_2$	$^{14}/_2$	75·9	130·1	130·3	—0·2
231. Trimethylendiammonium	$^1/_2\ C_3H_{12}N_2^{\cdot\cdot}$	$^{76}/_2$	$^{17}/_2$	70·6	124·8	124·9	—0·1
232. *β*-Chlortrimethylendiammonium	$^1/_2\ C_3H_{11}ClN_2^{\cdot\cdot}$	$^{110}/_2$	$^{17}/_2$	63·8	118·0	118·1	—0·1
233. Tetramethylendiammonium	$^1/_2\ C_4H_{14}N_2^{\cdot\cdot}$	$^{90}/_2$	$^{20}/_2$	65·4	119·6	119·4	+0·2
234. Diäthylendiammonium	$^1/_2\ C_4H_{12}N_2^{\cdot\cdot}$	$^{88}/_2$	$^{18}/_2$	(72·8)			

	Ion	Äquiv.-Gewicht	Zahl der Atome	$a^{\cdot}$	μ_{128} ber.	μ_{128} gef.	μ_{128} Diff.	
235. Pentamethylendiammonium	$\frac{1}{2} C_5H_{16}N_2^{\cdot\cdot}$	$^{104}/_2$	$^{23}/_2$	61·4	115·6	115·7	— 0·1	
236. β-Methyltetramethylendiammonium	$\frac{1}{2} C_5H_{16}N_2^{\cdot\cdot}$	$^{104}/_2$	$^{23}/_2$	61·1	115·3	115·3	± 0·0	
237. Äthylenhexaphenyldiphosphonium	$\frac{1}{2} C_{38}H_{34}P_2^{\cdot\cdot}$	$^{552}/_2$	$^{74}/_2$	35·3	89·5	90·0	— 0·5	

D. Zweiwertige Anionen.

a. anorganische Anionen der:

	Ion	Äquiv.-Gewicht	Zahl der Atome	a'	μ_{128} ber.	μ_{128} gef.	μ_{128} Diff.	
246. Schwefligen Säure	$\frac{1}{2} SO_3''$	$^{80}/_2$	$^{4}/_2$	65·6	98·8	99·9	— 1·1	
238. Schwefelsäure	$\frac{1}{2} SO_4''$	$^{96}/_2$	$^{5}/_2$	73·5	106·7	107·2	— 0·5	
239. Selensäure	$\frac{1}{2} SeO_4''$	$^{143}/_2$	$^{5}/_2$	69·6	102·8	103·8	— 1·0	
240. Chromsäure	$\frac{1}{2} CrO_4''$	$^{116}/_2$	$^{5}/_2$	78·1	132·7	132·2	+ 0·5	
241. Molybdänsäure	$\frac{1}{2} MO_4''$	$^{160}/_2$	$^{5}/_2$	69·8	103·0	103·8	— 0·8	
242. Wolframsäure	$\frac{1}{2} WO_4''$	$^{248}/_2$	$^{5}/_2$	65·6	98·8	99·5	— 0·7	
243. Thioschwefelsäure	$\frac{1}{2} S_2O_3''$	$^{112}/_2$	$^{5}/_2$	(91)				
244. Dithionsäure	$\frac{1}{2} S_2O_6''$	$^{160}/_2$	$^{8}/_2$	86·4	119·6	120·6	— 1·0	
245. Perschwefelsäure	$\frac{1}{2} S_2O_8''$	$^{192}/_2$	$^{10}/_2$	76·8	131·4	132·7	— 1·3	
248. Mercurisulfonsäure	$\frac{1}{2} HgS_2O_6''$	$^{361}/_2$	$^{9}/_2$	62·0	95·2	95·4	— 0·2	
249. Methylendisulfonsäure	$\frac{1}{2} CH_2S_2O_6''$	$^{174}/_2$	$^{11}/_2$	71·1	104·3	105·0	— 0·7	
Tetrathionsäure	$\frac{1}{2} S_4O_6''$	$^{224}/_2$	$^{10}/_2$	(95)				Aus d. Differenz von μ_{512} u. μ_{1024} zwisch. Tetrathions. u. Dithionsäure geschätzt n. Ostwald, Journ. f. pr. Ch. 32. 300
247. Pyroschweflige Säure	$\frac{1}{2} S_2O_5''$	$^{144}/_2$	$^{7}/_2$	(42·7)	75·9	75·0	+ 1	
250. Dichromsäure	$\frac{1}{2} Cr_2O_7''$	$^{217}/_2$	$^{9}/_2$	(69·7)				
251. Metaborsäure	$\frac{1}{2} B_2O_4''$	$^{75}/_2$	$^{6}/_2$	(41·8)	(75·0	74·6	+ 0·4)	
252. Kohlensäure	$\frac{1}{2} CO_3''$	$^{60}/_2$	$^{4}/_2$	(65)	(98	99	— 1)	
253. Perjodsäure	$\frac{1}{2} HJO_5''$	$^{208}/_2$	$^{7}/_2$	(61·3)	(94·5	96·2	— 1·7)	
254. Metaarsenige Säure	$\frac{1}{2} As_2O_4''$	$^{214}/_2$	$^{6}/_2$	47·6	80·8	81·0	— 0·2)	
255. Phosphorsäure	$\frac{1}{2} HPO_4''$	$^{96}/_2$	$^{6}/_2$	(55·0)	(88·2	89·4	+ 1·2)	
256. Arsensäure	$\frac{1}{2} HAsO_4''$	$^{140}/_2$	$^{6}/_2$	(54·6)	(87·8	88·8	— 1·0)	
257. Nickelcyanwasserstoffsäure	$\frac{1}{2} (CN)_4Ni''$	$^{163}/_2$	$^{9}/_2$	(77·4)				
258. Platocyanwasserstoffsäure	$\frac{1}{2} (CN)_4Pt''$	$^{299}/_2$	$^{9}/_2$	79·1	112·3	113·1	— 0·8	
259. Platochlorwasserstoffsäure	$\frac{1}{2} Cl_4Pt''$	$^{337}/_2$	$^{5}/_2$	(73·6)	(128·2	125·9	+ 2·3)	
260. Platinchlorwasserstoffsäure	$\frac{1}{2} Cl_6Pt''$	$^{408}/_2$	$^{7}/_2$	65·2	119·8	119·1	+ 0·7)	

b. organische Anionen der:

				a′			
261. Oxalsäure	$^1/_2C_2O_4''$	88/2	6/2	71·1	104·3	105·1	— 0·8
262. Malonsäure	$^1/_2H_2C_3O_4''$	102/2	9/2	62·2	95·4	96·5	— 1·1
263. Bernsteinsäure	$^1/_2H_4C_4O_4''$	116/2	12/2	56·2	89·4	90·5	— 1·1
264. Monobrombernsteinsäure	$^1/_2BrH_3C_4O_4''$	195/2	12/2	56·9	90·1	90·5	— 0·4
265. Dibrombernsteinsäure	$^1/_2Br_2H_2C_4O_4''$	274/2	12/2	54·2	87·4	87·8	— 0·4
266. Äpfelsäure	$^1/_2H_4C_4O_5''$	132/2	13/2	57·6	90·8	91·0	— 0·2
267. Diglykolsäure	$^1/_2H_4C_4O_5''$	132/2	13/2	56·2	89·4	89·9	— 0·5
268. Thiodiglykolsäure	$^1/_2SH_4C_4O_4''$	148/2	13/2	56·4	89·6	90·2	— 0·6
269. Weinsäure	$^1/_2H_4C_4O_6''$	148/2	14/2	57·9	91·1	91·9	— 0·8
270. Acetylendikarbonsäure	$^1/_2C_4O_4''$	112/2	8/2	59·1	92·3	92·9	— 0·6
271. Fumarsäure	$^1/_2H_2C_4O_4''$	114/2	10/2	58·9	92·1	92·7	— 0·6
272. Maleïnsäure	$^1/_2H_2C_4O_4''$	114/2	10/2	59·6	92·8	93·6	— 0·8
273. Glutarsäure	$^1/_2H_6C_5O_4''$	130/2	15/2	52·5	85·7	86·8	— 1·1
274. Äthylmalonsäure	$^1/_2H_6C_5O_4''$	130/2	15/2	53·5	86·7	87·6	— 0·9
275. Pyroweinsäure	$^1/_2H_6C_5O_4''$	130/2	15/2	52·7	85·9	86·7	— 0·8
276. Itakonsäure	$^1/_2H_4C_5O_4''$	128/2	13/2	55·3	88·5	89·5	— 1·0
277. Mesakonsäure	$^1/_2H_4C_5O_4''$	128/2	13/2	55·0	88·2	89·4	— 1·2
278. Citrakonsäure	$^1/_2H_4C_5O_4''$	128/2	13/2	55·5	88·7	90	— 1
279. Adipinsäure	$^1/_2H_8C_6O_4''$	144/2	18/2	49·6	82·8	83·6	— 0·8
280. Pimelinsäure	$^1/_2H_{10}C_7O_4''$	158/2	21/2	48·0	81·2	82·1	— 0·9
281. Chinolinsäure	$^1/_2NH_3C_7O_4''$	165/2	15/2	52·2	85·4	85·9	— 0·4
282. Korksäure	$^1/_2H_{12}C_8O_4''$	174/2	24/2	46·0	79·2	80·4	— 1·2
283. Phtalsäure	$^1/_2H_4C_8O_4''$	164/2	16/2	51·9	85·1	85·7	— 0·6
284. o-Nitrophtalsäure	$^1/_2NH_3C_8O_6''$	209/2	18/2	51	84	85	— 1
285. Sebacylsäure	$^1/_2H_{16}C_{10}O_4''$	202/2	30/2	42·8	76·0	76·6	— 0·6
286. Phenylpyridindikarbonsäure	$^1/_2NH_7C_{13}O_4''$	241/2	25/2	45·2	78·4	78·5	— 0·1
287. α-Truxillsäure	$^1/_2H_{14}C_{18}O_4''$	294/2	36/2	39·4	72·6	73·3	— 0·7
288. β-Truxillsäure	$^1/_2H_{14}C_{18}O_4''$	294/2	36/2	39·8	73·0	73·1	— 0·1

E. Dreiwertige Kationen.

				a·			
289. Aluminium	$^1/_3Al^{\cdots}$	27/3	1/3	(42·2)	(67·7	66·6	+ 1·1)
290. Chrom	$^1/_3Cr^{\cdots}$	52/3	1/3	(61·0)	(86·5	84·8	+ 1·7)
291. Luteokobalt	$^1/_3(NH_3)_6Co^{\cdots}$	161/3	25/3	(77)	(127	130	— 3)
292. Roseokobalt	$^1/_3(NH_3)_5(H_2O)Co^{\cdots}$	162/3	24/3	(73)	(123	126	— 3)
293. Tetraminroseokobalt	$^1/_3(NH_3)_4(H_2O)_2Co^{\cdots}$	163/3	23/3	(70)	(120	123	— 3)

F. Dreiwertige Anionen.

	Ion	Äquiv.-Gewicht	Zahl der Atome	a'	μ_{128} ber.	μ_{128} gef.	μ_{128} Diff.
Anion der							
294. Ferricyanwasserstoffsäure	$^1/_3\,Fe(CN)_6'''$	$^{212}/_3$	$^{13}/_3$	89·6	137·2	137·1	+ 0·1
295. Kobaltcyanwasserstoffsäure	$^1/_3\,Co(CN)_6'''$	$^{215}/_3$	$^{13}/_3$	88·8	136·4	135·6	+ 0·8
296. Chromicyanwasserstoffsäure	$^1/_3\,Cr(CN)_6'''$	$^{208}/_3$	$^{13}/_3$	98·1	145·7	145·7	± 0·0
297. Ferrioxalsäure	$^1/_3\,Fe(C_2O_4)_3'''$	$^{320}/_3$	$^{19}/_3$	(72·1)	119·5	119·0	+ 0·5
298. Chromioxalsäure	$^1/_3\,Cr(C_2O_4)_3'''$	$^{316}/_3$	$^{19}/_3$	(75·2)			
299. ψ-Akonitsäure	$^1/_3\,H_3C_6O_6'''$	$^{171}/_3$	$^{15}/_3$	72·0	98·2	97·4	+ 0·8
300. Citronensäure	$^1/_3\,H_5C_6O_7'''$	$^{189}/_3$	$^{18}/_3$	68·0	94·2	94·8	− 0·6
301. Pyridintrikarbonsäure (1 : 2 : 3)	$^1/_3\,NH_2C_8O_6'''$	$^{208}/_3$	$^{17}/_3$	70·4	96·6	95·8	+ 0·8
302. Pyridintrikarbonsäure (1 : 2 : 4)	$^1/_3\,NH_2C_8O_6'''$	$^{208}/_3$	$^{17}/_3$	69·7	95·9	94·9	+ 1·0
303. Methylpyridintrikarbonsäure	$^1/_3\,NH_4C_9O_6'''$	$^{222}/_3$	$^{20}/_3$	72·6	98·8	98·0	+ 0·8

G. Vierwertige Kationen.

	Ion	Äquiv.-Gewicht	Zahl der Atome	$a^{\cdot}$	ber.	gef.	Diff.
304. Ammonplatindiammonium	$^1/_4\,(NH_3)_6Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$^{297}/_4$	$^{25}/_4$	(76)			

H. Vierwertige Anionen.

	Ion	Äquiv.-Gewicht	Zahl der Atome	a'	ber.	gef.	Diff.
305. Pyrophosphorsäure	$^1/_4\,P_2O_7''''$	$^{174}/_4$	$^{9}/_4$	(74·7)	(92·9	93·8	− 0·9)
306. Ferrocyanwasserstoffsäure	$^1/_4\,Fe(CN)_6''''$	$^{212}/_4$	$^{13}/_4$	90·3	129·9	129·9	± 0·0
307. Propargylentetrakarbonsäure	$^1/_4\,H_2C_7O_8''''$	$^{214}/_4$	$^{17}/_4$	82·6	100·8	99·7	+ 1·1
308. Pyridintetrakarbonsäure	$^1/_4\,NHC_9O_8''''$	$^{251}/_4$	$^{19}/_4$	80·5	98·7	97·7	+ 1·0

I. Fünfwertige Anionen.

	Ion	Äquiv.-Gewicht	Zahl der Atome	a'	ber.	gef.	Diff.
309. Pyridinpentakarbonsäure	$^1/_5\,NC_{10}O_{10}'''''$	$^{294}/_5$	$^{21}/_5$	89·2	99·4	97·3	+ 2·1

K. Sechswertige Anionen.

	Ion	Äquiv.-Gewicht	Zahl der Atome	a'	ber.	gef.	Diff.
310. Mellithsäure	$^1/_6\,C_{12}O_{12}''''''$	$^{336}/_6$	$^{24}/_6$	(88)	89	89	0

Die hier angeführte Tabelle III giebt uns nicht nur Kenntnis von der äquivalenten Wanderungsgeschwindigkeit a der einzelnen ungefähr 300 Ionen, sondern sie ermöglicht nun auch durch einfache Summation der zugehörigen Werte von a den Grenzwert μ_{∞} der äquivalenten Leitfähigkeit für einen beliebigen Elektrolyten, der aus einigen dieser 300 Ionen gebildet wird, nach dem Gesetze von Kohlrausch (Gleichung 3a) zu berechnen:

So wäre z. B. für äpfelsaures Tetramethylstibonium der Grenzwert μ_{∞} der äquivalenten Leitfähigkeit nach Tabelle III A (80) und D (266):

$$\mu_{\infty} = a'_{\text{Äpfelsäure}} + a'_{\text{Tetramethylstibonium}} = 57{\cdot}6 + 32{\cdot}0 = 89{\cdot}6.$$

Aus den so berechneten Grenzwerten können wir ferner nach Gleichung (5a) mit Hilfe von Tabelle I nach Ostwalds Valenzregel auch die äquivalente Leitfähigkeit μ_v bei einem beliebigen (nicht zu kleinen) Volumen v berechnen. So wäre also z. B. für äpfelsaures Tetramethylstibonium:

$$\mu_{256} = 89{\cdot}6 - 12 = 78,$$

ebenso berechnet sich ohne besondere Auswahl bei 25° 0:

für Kaliumsulfat: $\mu_{\infty} = 70{\cdot}6 + 73{\cdot}5 = 144{\cdot}1$; $\mu_{64} = 144 - 21 = \mathbf{123},$
während Walden (Diese Zeitschr. 2, 71) fand $\mu_{64} = \mathbf{123},$

für Lithiumnaphtalinsulfonat: $\mu_{\infty} = 39{\cdot}8 + 30{\cdot}2 = 70{\cdot}0$;
$\mu_{256} = 70 - 6 = \mathbf{64},$
während Ostwald (Lehrb. II, 755) fand $\mu_{256} = \mathbf{64}.$

Voraussetzung für diese Berechnungen von μ_v bleibt natürlich, dass keine Störungen durch Hydrolyse, Zersetzung oder abnorme Dissociationserscheinungen des Salzes auftreten, wie sie bereits auf pag. 200 bis 204 und pag. 213 beschrieben sind, die aber durch Ausschluss allzuschwacher Säuren und Basen resp. durch Anwendung von einwertigen Ionen mit starker Ionisierungstendenz in nicht zu konzentrierten Lösungen vermieden werden können.

Auf dieselbe Weise wie oben berechnet sich auch nach Tabelle III und I mit Gleichung (3a) und (5a) bei 25° 0:

	μ_{50}	Walker fand μ_{50} (Diese Ztschr. 2, 336)
für Chinaldinsulfat	81	82
Chinaldinchlorhydrid	89	89
für Anilinsulfat	86	90
Anilinchlorhydrid	94	99

Bei den nur sehr schwach hydrolysierten Chinaldinsalzen ist die Übereinstimmung befriedigend, bei den viel erheblicher hydrolytisch ge-

spaltenen Anilinsalzen liegt die Abweichung in dem erwarteten Sinne (vergl. pag. 215). Damit sind denn auch die Anomalien aufgeklärt resp. beseitigt, die Walker bei der Berechnung von μ_v (wegen Vernachlässigung von d_v) für seine Salze hat bemerken wollen (l. c. p. 337), da nach obigem die berechneten Werte μ_v nicht, wie Walker berechnet, über, sondern unter den gefundenen Werten von M_v liegen.

Wie die Reihe μ_{128} der Tabelle III zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach Gleichung (5a) mit Tab. I und III (also mit den Regeln von Kohlrausch und Ostwald) berechneten Werten eine recht befriedigende. In den extremen Konzentrationen (32 und 1024 Lit.) und bei grossen Werten von d_v dürften die Abweichungen häufig etwas grösser werden, selten aber den Wert von 1 bis 2 Einheiten übersteigen.

Um die molekulare Leitfähigkeit aus dem Äquivalentwerte μ_∞ resp. μ_v zu berechnen, muss man letzteren natürlich mit dem Quotienten: $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Äquivalentgewicht}}$ des Salzes multiplizieren. Das gleiche gilt für den Wert a der einzelnen Ionen, da der Wert a stets nur für äquivalente Mengen resp. 96540 Coulomb angegeben ist.

Die äquivalenten Wanderungsgeschwindigkeiten a der Ionen sind in Tabelle III, wie schon bemerkt, in Reziproken der Quecksilbereinheit angegeben, doch kann man dieselben nach einem von E. Budde und F. Kohlrausch angegebenen Verfahren durch einfache Multiplikation mit dem Faktor 110×10^{-7} auch in absoluten Einheiten, d. h. in $\frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$ pro $\frac{\text{Volt.}}{\text{cm.}}$ ausdrücken[1]). So berechnet sich also bei 25° 0 z. B. für ein Stromgefälle von 1 Volt pro 1 cm.:

$$a'_H = 0{\cdot}00358 \ \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$$
$$a'_{Cl} = 0{\cdot}00077 \ \text{„}$$
$$a'_{\text{Akonitin}} = 0{\cdot}00018 \ \text{„}$$

Vergleich mit den Überführungszahlen.

Vergleicht man die in Tabelle III aus den Grenzwerten der Leitfähigkeit gefundenen Werte a mit den aus den Überführungszahlen nach Gleichung (2d) berechneten Werten, so findet man nur wenige übereinstimmende Zahlen. Ich verzichte daher vorläufig auf

---

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 718. — Budde, Pogg. Ann. **156**, 618. — F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 196. — O. Lodge, Brit. Assoc. Report 1886, S. 389.

die Wiedergabe dieser Rechnungen. Am kleinsten sind die Differenzen im allgemeinen noch bei den einwertigen Salzen des Silbers, Kaliums und Natriums, erheblicher weichen bereits die Lithiumsalze, und ganz auffallend die mehrwertigen Salze ab. Dieser Befund, und selbst diese Reihenfolge der Abweichungen, war zu erwarten, wenn man bedenkt, dass die Werte von a für unendliche Verdünnung gelten, während die Messungen der Überführungszahlen von Hittorf, G. Wiedemann, Lenz, Kuschel, Bein[1]) u. a. noch zumeist in ziemlich konzentrierten Lösungen (meist nicht über $\frac{1}{20}$ normalen) ausgeführt wurden. Es ist aber bekannt, und besonders von Hittorf und G. Wiedemann[2]) betont worden, dass die Überführungszahl n häufig sich noch erheblich mit der Verdünnung v ändert, und zwar ist $\frac{dn}{dv}$ bei mehrwertigen Salzen merklich grösser als bei einwertigen, was völlig den obigen Abweichungen von a und den auf pag. 202 u. f. gemachten Bemerkungen entspricht. Der Grund für diese Veränderlichkeit der Überführungszahlen liegt also einerseits in einer Veränderung der Reibung, andererseits bei mehrwertigen Salzen in einer Veränderung der Natur der Ionen mit steigender Verdünnung, wie bereits Hittorf klar erkannt hat.

Ferner sind auch die allerdings kleinen Temperaturkoëffizienten der Überführung[3]) zu berücksichtigen, die gerade bei den langsamsten Ionen am grössten sind, weshalb, entsprechend unserem Befunde, die Überführung gerade der Lithium-, Morphin- und Strychnin-Salze[4]) noch eine merkliche Temperaturfunktion sein dürfte.

Die Gültigkeit des Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen ist trotzdem bereits zur Genüge von Kohlrausch und seinen Schülern selbst erwiesen worden, und gerade die Abweichungen von demselben haben uns (ebenso wie die scheinbaren Abweichungen von den kolligativen Gesetzen van't Hoffs) in letzter Zeit einen trefflichen Einblick in die Natur der Lösungen und in die Zusammensetzung und Veränderung der Ionen verschafft.

---

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 605.

[2]) G. Wiedemann, Elektrizität II, 962—964. — Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 384. 547. Die dort gemachten Bemerkungen sind eine gute Illustration zu dem auf S. 202 dieser Arbeit Ausgeführten.

[3]) Vergl. Loeb und Nernst, Diese Zeitschr. **2**, 962. — Bein, Wied. Ann. **46**, 29.

[4]) abgesehen von der grossen Reibung dieser Salze.

Zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit[1]).

Die Beziehungen zwischen der äquivalenten Wanderungsgeschwindigkeit a der Ionen und ihrer Zusammensetzung sind bereits öfters studiert worden. Namentlich behandelt die Arbeit Ostwalds[2]) über die Wanderungsgeschwindigkeit organischer Anionen diesen Gegenstand, und auch in den Arbeiten Waldens (l. c.) finden sich häufig derartige Vergleiche. Immerhin dürften aber meine hier niedergelegten Beobachtungen, besonders an den organischen Kationen (Tabelle II und III A) eine viel grössere Mannigfaltigkeit dieser Beziehungen beweisen, als man bisher annehmen konnte. Es ist daher wohl zum Zwecke einer möglichst systematischen Darstellung erlaubt, auf die bereits bekannten Beziehungen hier kurz zurückzukommen, selbst auf die Gefahr hin, Bekanntes zu wiederholen.

Elementare Ionen.

Bereits Ostwald hat mehrfach darauf hingewiesen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen, die nur aus einem Elemente resp. Atome bestehen, eine deutliche periodische Funktion des Atomgewichtes ist. Es lassen sich folgende Gruppen aufstellen:

	a'			$a^{\cdot}$	η		$a^{\cdot}$	η
Fl'	50·8		$Li^{\cdot}$	39·8	1·142	$Ag^{\cdot}$	59·1	(1·09)
Cl'	70·2		$Na^{\cdot}$	49·2	1·097	$Tl^{\cdot}$	69·5	(0·98)
Br'	73·0		$K^{\cdot}$	70·6	0·987			
J	72·0		$Rb^{\cdot}$	73·5	0·985			
			$Cs^{\cdot}$	73·6	0·978			
	$a^{\cdot}$	η		$a^{\cdot}$	η		$a^{\cdot}$	
$^1/_2\,Mg^{\cdot\cdot}$	(58)	1·202	$^1/_2\,Cu^{\cdot\cdot}$	(59)	1·205	$^1/_3\,Al^{\cdot\cdot\cdot}$	(42)	
$^1/_2\,Ca^{\cdot\cdot}$	(62)	1·156	$^1/_2\,Zn^{\cdot\cdot}$	(54)	1·183	$^1/_3\,Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	(61)	
$^1/_2\,Sr^{\cdot\cdot}$	(63)	1·141	$^1/_2\,Cd^{\cdot\cdot}$	(55)	1·134			
$^1/_2\,Ba^{\cdot\cdot}$	(64)	1·123						

Neben den Werten von a der Kationen steht der Wert η für die innere Reibung ihrer Chloride in Normallösung nach J. Wagner[3]) verzeichnet. Die Werte für die Chloride von Ag und Tl habe ich durch Interpolation aus den Nitraten auf Grund des annähernd additiven Schemas, wahrscheinlich auf zirka 1 Einheit der zweiten Dezimale für unsern Zweck genügend genau berechnet. (Leider sind die Leitfähigkeits-

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 675—692.

[2]) Diese Zeitschr. **1**, 97; **2**, 840. — Grundriss der allgem. Chemie 285.

[3]) Diese Zeitschr. **5**, 49.

bestimmungen Vicentinis an *Fe*-, *Co*- und *Ni*-Salzen für unsere Zwecke nicht brauchbar, da sie erheblich vom additiven Schema nach Kohlrausch wahrscheinlich wegen Hydrolyse abweichen.) Wir ersehen aus dem vorhandenen Material, dass innerhalb derselben Gruppe ähnlicher Elemente die Wanderungsgeschwindigkeit a (mit Ausnahme der ziemlich unsicheren *Cu*-Gruppe) auffallenderweise mit zunehmendem Atomgewicht asymptotisch wächst und die innere Reibung abnimmt, was bereits einerseits Ostwald, und Wagner andererseits betont haben, während G. Wiedemann[1]) schon im Jahre 1856 einen Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung aufgestellt hat, der dann auch von anderen Autoren[2]) näher geprüft und zum Teil bestätigt worden ist.

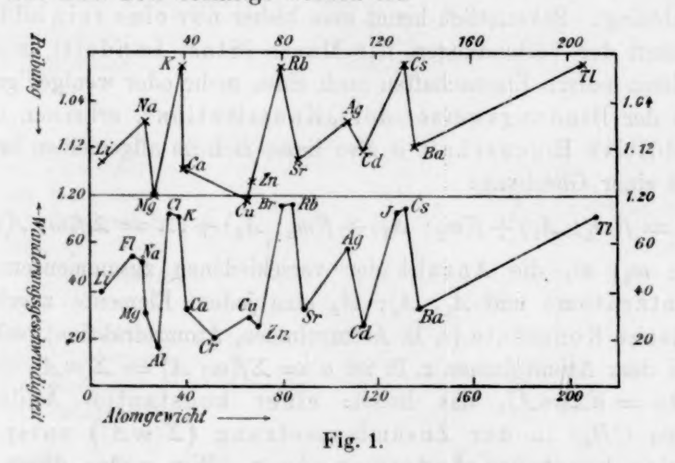


Fig. 1.

Besonders anschaulich werden diese Beziehungen zwischen innerer Reibung und Wanderungsgeschwindigkeit durch nebenstehende Kurventafel 1 mit den Atomgewichten als Abscissen ausgedrückt: Die leider nur für ein- und zweiwertige Kationen aufstellbare obere Kurve hat als Ordinaten die Reibungskonstante η der Chloride (in der Richtung von oben nach unten), die untere Kurve hat als Ordinaten die äquivalente Wanderungsgeschwindigkeit a, welche noch bei den zweiwertigen Ionen mit dem Faktor $\frac{1}{2}$, bei den dreiwertigen mit

[1]) Pogg. Ann. **99**, 230.

[2]) Grotrian, Pogg. Ann. **157**, 130; **160**, 238. — C. Stephan, Wied. Ann. **17**, 673. — E. Wiedemann, ibid. **20**, 537. — Lüdeking, ibid. **37**, 172. — v. Tietzen-Hennig, ibid. **35**, 467. — Sv. Arrhenius, Diese Zeitschr. **9**, 487. — Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 708. — Wiedemann, Elektrizität (2. Aufl.) I, 657 u. f.

dem Faktor $\frac{1}{3}$ multipliziert wurde, um auf gleiche Anzahl von Ladungen pro ein Atomgewicht zu reduzieren. Die Analogie beider Kurven und ihr Zusammenhang mit dem periodischen Systeme der Elemente ist unverkennbar, auch sei auf die kleine Nebenperiode der Alkalimetalle (*Ag*; *Tl*) hingewiesen.

Komplexe Ionen.

An den Werten für die zusammengesetzten Ionen können wir untersuchen, ob die Wanderungsgeschwindigkeit a eine additive Eigenschaft ist, d. h. nur von der Gewichtsmenge und Art der zusammensetzenden Elemente, nicht aber von deren Bindungsweise untereinander abhängt. Bekanntlich kennt man bisher nur eine rein additive Eigenschaft der Verbindungen, die Masse (Stas, Landolt), während die meisten andern Eigenschaften noch einen mehr oder weniger grossen Einfluss der Bindungsweise, der „Konstitution", erkennen lassen. Eine additive Eigenschaft a also liesse sich im allgemeinen berechnen aus einer Gleichung:

$$F(a) = f(m_1;\ A_1) + f(m_2;\ A_2) + f(m_3;\ A_3) + \ldots = \Sigma f(m;\ A) \quad (8)$$

wo m_1; m_2; m_3 die Anzahl der verschiedenen zusammensetzenden Elementaratome und A_1; A_2; A_3 eine jedem Elemente zugehörige spezifische Konstante (z. B. Atomvolumen, Atomrefraktion) bedeutet.

Bei dem Atomvolumen z. B. ist $a = \Sigma f(m;\ A) = \Sigma(mA)$, also ist auch $da = d\Sigma(mA)$, das heisst: einer konstanten Änderung (z. B. um CH_2) in der Zusammensetzung $\left(\Sigma(mA)\right)$ entspricht auch eine konstante Änderung von a. Wir wollen dieses Verhalten „Additivität erster Ordnung" nennen. Dieselbe gilt bekanntlich sehr annähernd nach Kopp und Landolt für Molekularvolumen und Molekularrefraktion etc. in homologen Reihen, nicht aber, wie bereits Ostwald fand, für die äquivalente Wanderungsgeschwindigkeit a:

Einwertige Anionen (nach Ostwald):

der			a	da pro CH_2
146.	Ameisensäure	HCO_2'	51·2	
				— 12·9
147.	Essigsäure	$H_3C_2O_2'$	38·3	
				— 4·0
153.	Propionsäure	$H_5C_3O_2'$	34·3	
				— 3·5
159. 160.	Buttersäure	$H_7C_4O_2'$	30·8	
				— 2·0
167.	Valeriansäure	$H_9C_5O_2'$	28·8	
				— 1·4
172.	Kapronsäure	$H_{11}C_6O_2'$	27·4	

Einwertige Kationen:

			a	da pro CH_2
9.	Ammonium	$H_4N^{\cdot}$	70·4	
				— 12·8
10.	Methylammonium	$CH_6N^{\cdot}$	57·6	
				— 10·8
12.	Äthylammonium	$C_2H_8N^{\cdot}$	46·8	
				— 6·7
15. 16.	Propylammonium	$C_3H_{10}N^{\cdot}$	40·1	
				— 3·7
19. 20. 21.	Butylammonium	$C_4H_{12}N^{\cdot}$	36·4	
				— 2·5
25.	Isoamylammonium	$C_5H_{14}N^{\cdot}$	33·9	
99.	Anilin	$C_6H_8N^{\cdot}$	(35·9)	
				— 2·8
104. 105. 106.	Toluidine	$C_7H_{10}N^{\cdot}$	(33·1)	
				— 3·1
107.	Xylidin	$C_8H_{12}N^{\cdot}$	(30·0)	
				— 0·8
113.	Kumidin	$C_9H_{14}N^{\cdot}$	(29·2)	

Zweiwertige Anionen:

	der			da pro $^1/_2\,CH_2$
261.	Oxalsäure	$^1/_2\,C_2O_4''$	71·1	
				— 8·9
262.	Malonsäure	$^1/_2\,H_2C_3O_4''$	62·2	
				— 6·0
263.	Bernsteinsäure	$^1/_2\,H_4C_4O_4''$	56·2	
				— 3·3
273. 274. 275.	Glutarsäuren	$^1/_2\,H_6C_5O_4''$	52·9	
				— 3·3
279.	Adipinsäure	$^1/_2\,H_8C_6O_4''$	49·6	
				— 1·6
280.	Pimelinsäure	$^1/_2\,H_{10}C_7O_4''$	48·0	
				— 2·0
282.	Korksäure	$^1/_2\,H_{12}C_8O_4''$	46·0	
				— 2 × 1·6
285.	Sebacylsäure	$^1/_2\,H_{16}C_{10}O_4''$	42·8	

Zweiwertige Kationen:

230.	Äthylendiammonium	$^1/_2\,H_{10}C_2N_2^{\cdot\cdot}$	75·9	
				— 5·3
231.	Trimethylendiammonium	$^1/_2\,H_{12}C_3N_2^{\cdot\cdot}$	70·6	
				— 5·2
233.	Tetramethylendiammonium	$^1/_2\,H_{14}C_4N_2^{\cdot\cdot}$	65·4	
				— 4·1
235. 236.	Pentamethylendiammonium	$^1/_2\,H_{16}C_5N_2^{\cdot\cdot}$	61·3	

Wir sehen also den Befund Ostwalds an den einwertigen Anionen auch an einwertigen Kationen und zweiwertigen Ionen allgemein bestätigt, dass nämlich in homologen Reihen durch einen Zuwachs von CH_2 die Wanderungsgeschwindigkeit zwar stets abnimmt, was auf additive Verhältnisse hinweist, aber nicht um einen konstanten Wert, sondern um einen mit zunehmendem Molekulargewicht immer kleiner werdenden Betrag. Es sind also $\Sigma f'(m;\,A)$ und $\Sigma f''(m;\,A)$ negativ und noch Funktionen von $\Sigma f(m;\,A)$ selbst. Wir wollen dieses Verhalten „konvergente Additivität“ oder „Additi-

vität höherer Ordnung" nennen, denn sicherlich ist $f(m; A)$ komplizierterer Art resp. höherer Ordnung, als z. B. bei der Molekularrefraktion, doch hat man auch bei derartigen scheinbar einfachen „additiven Eigenschaften erster Ordnung" in jüngster Zeit bereits eine merkliche Inkonstanz in den Differenzen der ersten Glieder homologer Reihen[1]) wahrgenommen. Auch Oberflächenspannung, innere Reibung der *Na*-Salze organischer Säuren, die kritischen Daten und sogar die Affinitätskonstanten Ostwalds zeigen eine solche Additivität höherer Ordnung[2]).

Die Funktion $f(m; A)$ für die Wanderungsgeschwindigkeit selbst zu ermitteln, ist mir trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen, und zwar dürfte sich dies mit dem hier vorweg zu erwähnenden, völlig unerwarteten Ergebnisse meiner Untersuchungen an den organischen Kationen begründen lassen, dass nämlich die Wanderungsgeschwindigkeit teilweise eine ganz erheblich konstitutive Eigenschaft ist.

Bereits bei dem Molekularvolumen[3]) und den Brechungskoëffizienten[4]) organischer Verbindungen lagern sich über das noch recht deutliche additive Schema konstitutive Einflüsse, indem z. B. isomere Verbindungen meist etwas verschiedene Molekularvolumina und Refraktionsäquivalente haben, also von Gleichung (8) abweichen. Diese Gleichung ist also für additive Eigenschaften mit konstitutiven Einflüssen ungefähr umzuformen[5]) in:

$$F(a) = f(m_1; A_1) + f(m_2; A_2) + f(m_3; A_3) + \cdots + \varphi(B), \quad (8^a)$$

wo $\varphi(B)$ eine Funktion der Konstitution bedeutet. Dieses letzte Glied verschwindet häufig seiner Kleinheit wegen gegen die übrigen oder bleibt in homologen Reihen konstant, weshalb in solchen das additive Schema nicht gestört wird, wohl aber in nichthomologen Reihen nicht selten den Dienst versagt.

---

[1]) Vgl. R. Bach, Diese Zeitschr. **9**, 263. 259. — Ostwald, Lehrb. (2. Aufl.) I, 456.

[2]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) I, 597. 566. 340. 460. — Altschul, Diese Zeitschr. **11**, 594. — Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 416. 417.

[3]) Thorpe, Journ. of Chem. Soc. 1880. 378. — Schiff, Lieb. Ann. **220**, 71.

[4]) Weegmann, Diese Zeitschr. **2**, 218.

[5]) Vgl. die Gleichung Lossens für das Molekularvolumen: Lieb. Ann. **254**, 42. — Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) I, 375. — Brühl, Diese Zeitschr. **1**, 329ff.

Isomerie.

Ostwald hat bei seinen Untersuchungen über die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen nur ziemlich analoge resp. homologe Isomere zum Vergleich heranziehen können, weshalb er (entsprechend der Gleichung 8) den für die bisher untersuchten Säuren zweifellos richtigen Satz aufstellen konnte:

„Isomere Ionen wandern gleich schnell.“

Doch gilt dieser Satz, der offenbar eine Folge (wenn auch nicht alleiniges Charakteristikum) der Additivität ist, nicht für metamere Körper, wie später an meinen Kationenmessungen gezeigt werden wird, sondern nur für analoge resp. homologe Körper, also für wirkliche Ortsisomerie, Kernisomerie, Kettenisomerie, Seitenkettenisomerie, gemischte Isomerie, geometrische Isomerie etc.[1]).

Folgende Beispiele in Tabelle IV dienen zum Belege desselben:

Tabelle IV für isomere Ionen.

Einwertige Anionen (nach Ostwald und Walden):

Nr.	Anion	a'
159.	Buttersäure	30·7
160.	Isobuttersäure	30·9
192.	Zimmtsäure	27·3
193.	Atropasäure	27·1
184.	*o*-Toluylsäure	29·9
185.	*m*-Toluylsäure	30·0
186.	*p*-Toluylsäure	29·6
187.	*α*-Toluylsäure	29·8
179.	*o*-Amidobenzoësäure	29·8
180.	*p*-Amidobenzoësäure	29·9
181.	*o*-Nitrobenzoësäure	29·8
182.	*p*-Nitrobenzoësäure	30·1
188.	Anissäure	28·6
190.	Phenylglykolsäure	28·0
189.	Mandelsäure	28·3
161.	*α*-Krotonsäure	32·0
162.	*β*-Krotonsäure	32·2
168.	Angelikasäure	29·4
169.	Tiglinsäure	29·6
164.	*α*-Chlorisokrotonsäure	31·9
166.	*β*-Chlorisokrotonsäure	31·7
165.	*β*-Chlorkrotonsäure	31·9
200.	Weinsäure	(34)
201.	Traubensäure	(34)

Einwertige Kationen:

Nr.	Kation	a'
15.	Propylammonium	40·1
16.	Isopropylammonium	40·0
19.	Isobutylammonium	36·3
20.	Methyläthylkarbinammonium	36·2
21.	Trimethylkarbinammonium	36·6
104.	*o*-Toluidin	(33·5)
105.	*m*-Toluidin	(32.8)
106.	*p*-Toluidin	(33·0)
38.	Benzylammonium	34·2
116.	Lepidin	(31·6)
115.	Chinaldin	(30·4)
101.	Dimethylpyridin	(36·6)
102.	Äthylpyridin	(36·8)
112.	Chinolin	(35·1)
111.	Isochinolin	(35·2)
54.	Chinolinmethylium	36·5
55.	Isochinolinmethylium	36·6
62.	Trimethyl-*α*-Naphtylammonium	30·6
63.	Trimethyl-*β*-Naphtylammonium	30·4

[1]) Vergl. hierzu Bernthsen, Organische Chemie.

Nr.	Ion	Wert
198.	Lakton der *o*-Toluidoisobuttersäure	23·0
199.	Lakton der *p*-Toluidoisobuttersäure	22·8
	Zweiwertige Anionen:	*a'*
271.	Fumarsäure [1]	58·9
272.	Maleïnsäure	59·6
276.	Itakonsäure [1]	55·3
277.	Mesakonsäure	55·0
278.	Citrakonsäure	55·5
273.	Glutarsäure	52·5
274.	Äthylmalonsäure	53·5
275.	Pyroweinsäure	52·7
287.	α-Truxillsäure	39·4
288.	β-Truxillsäure	39·8
65.	Cocaïn	23·9
66.	Rechts-Cocaïn	23·3
88.	Cinchonin	(24·1)
89.	Cinchonidin	(23·7)
	Zweiwertige Kationen:	*a'*
235.	Pentamethylendiammonium	61·4
236.	β-Methyltetramethylendiammonium	61·1
	Dreiwertige Anionen [2]:	*a'*
301.	Pyridintrikarbonsäure (1 : 2 : 3)	70·4
302.	Pyridintrikarbonsäure (1 : 2 : 4)	69·7

Es ist als Einwand gegen übertriebene räumlich-molekulare Betrachtungen bemerkenswert, dass bei isomeren mehrwertigen Anionen und Kationen deren „Sperrigkeit", d. h. die „Entfernung" der Ladungen voneinander, sowie die Verzweigung (Symmetrie) der dazwischenliegenden Kohlenstoffkette keinen Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit erkennen lässt.

Metamerie.

In obiger Tabelle IV bestätigt sich also der Satz Ostwalds über isomere Anionen auch für Kationen und mehrwertige Ionen, indessen darf man daraus nicht schliessen, dass gleicher Zusammensetzung bei gleichem Äquivalentgewichte stets auch gleiche Wanderungsgeschwindigkeit entspreche. Die folgende Tabelle V beweist vielmehr (hauptsächlich an meinen Kationenmessungen) als Korrelat zu dem obigen Satze über isomere Ionen, dass:

metamere Ionen im allgemeinen nicht gleiche Wanderungsgeschwindigkeit besitzen.

Ebenso scheint zwischen folgenden in Bezug auf Sauerstoff metameren Anionen ein kleiner Unterschied vorhanden zu sein:

---

[1] D. Berthelot hat bereits an den *K*-Salzen dieser Säuren gleiches Leitvermögen nach der elektrometrischen Methode von Lippmann konstatiert (Ann. chim. phys. (6) **23**, 1).

[2] Hierher gehören vielleicht auch die ψ-Akonitsäure und die Akonitsäure, doch sind die von Ostwald gegebenen Werte μ_v bei diesen isomeren *Na*-Salzen nicht gleich, wahrscheinlich infolge eines Versehens (oder wegen Metamerie?). Vergl. Diese Zeitschr. **1**, 108; **2**, 903.

Zweiwertiges Anion der	a'	Diff.
266. Äpfelsäure $(OH)H_3C_2(C_2O_4)''$	57·6	1·4
267. Diglykolsäure $O:H_4C_2(C_2O_4)''$	56·2	

doch ist wahrscheinlich bei den bisher untersuchten isomeren Anionen die Strukturverschiedenheit durch Metamerie nicht gross genug, um konstitutive Differenzen von a bei gleichzusammengesetzten Anionen ebenso deutlich wie bei den Kationen erkennen zu lassen. Leider ist die Wanderungsgeschwindigkeit a der in Bezug auf Stickstoff metameren Anionen, wie z. B. von Äthyloxaminsäure und Dimethyloxaminsäure bisher noch nicht gemessen worden.

Umstehende Tabelle V zeigt, dass metamere Kationen zumeist nicht gleiche und zwar in den Horizontalreihen von links nach rechts meist ansteigende (niemals aber fallende) Werte der Wanderungsgeschwindigkeit $a\cdot$ besitzen, und zwar wandern im allgemeinen

die quartären Ammoniumbasen rascher als die tertiären Amine,
die tertiären Amine rascher als die sekundären Amine,
die sekundären Amine rascher als die primären Amine.

Je höher also die Zahl der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen ($N{\cdot}C$) an Stelle der Stickstoff-Wasserstoff-Bindungen ($N{\cdot}H$), also je höher auch der „Substitutionsgrad" des Ammoniumions ist, um so rascher wandert dasselbe bei sonst gleicher Zusammensetzung[1]).

Indessen können auch metamere Ionen desselben Substitutionsgrades, also mit gleicher Zahl von $C.N$-Bindungen, zuweilen noch etwas verschiedene Geschwindigkeit besitzen, z. B.:

	$a\cdot$		$a\cdot$	Diff.
109. Dimethylanilin $C_8H_{12}N\cdot$	(33·8)	110. Kollidin $C_8H_{12}N\cdot$	(34·8)	1·0
36. Trimethylpropylammonium $C_6H_{16}N\cdot$	36·2	37. Dimethyldiäthylammonium $C_6H_{16}N\cdot$	38·2	2·0
48. Trimethylisoamylammonium $C_8H_{20}N\cdot$	30·8	49. Teträthylammonium $C_8H_{20}N\cdot$	32·2	1·4

Wir sehen aus diesen Beispielen, dass das schnellere Kation sich stets von seinem Metameren durch **höhere Symmetrie** der Alkylsubstitution am Stickstoff unterscheidet, denn Kollidin ist offenbar symmetrischer als Dimethylanilin, Dimethyldiäthylammonium symmetrischer als Trimethylpropylammonium, Teträthylammonium symmetrischer als Trimethylisoamylammonium gebaut. Der allgemeinste Ausdruck der an metameren Kationen gefundenen Beziehungen kann also lauten:

---

[1]) Diese Beziehung kann wohl einmal zur Bestimmung des Konstitutionsunterschiedes zwischen metameren Basen auf elektrischem Wege benützt werden.

Tabelle V. **Metamerie**

von

primären,		$a^{\cdot}$	sekundären,		$a^{\cdot}$
12. Äthylammonium	$C_2H_8N^{\cdot}$	46·8	13. Dimethylammonium	$C_2H_8N^{\cdot}$	50·1
15. 16. } Propylammonium	$C_3H_{10}N^{\cdot}$	40·1			
19. 20. 21. } Butylammonium	$C_4H_{12}N^{\cdot}$	36·4	22. Diäthylammonium	$C_4H_{12}N^{\cdot}$	36·1
			26. Piperidin	$C_5H_{12}N^{\cdot}$	35·8
25. Isoamylammonium	$C_5H_{14}N^{\cdot}$	33·9			
99. Anilin	$C_6H_8N^{\cdot}$	(35·9)			
			32. Dipropylammonium	$C_6H_{16}N^{\cdot}$	30·4
38. Benzylammonium	$C_7H_{10}N^{\cdot}$	34·2			
104. 105. 106. } Toluidine	$C_7H_{10}N^{\cdot}$	(33·1)	103. Methylanilin	$C_7H_{10}N^{\cdot}$	(35·0)
107. Xylidin	$C_8H_{12}N^{\cdot}$	(30·0)	108. Äthylanilin	$C_8H_{12}N^{\cdot}$	(30·5)
			47. Diisobutylammonium	$C_8H_{20}N^{\cdot}$	26·9
113. ψ-Kumidin	$C_9H_{14}N^{\cdot}$	(29·2)			
			59. Diisoamylammonium	$C_{10}H_{24}N^{\cdot}$	24·2

einwertiger Kationen.

tertiären,		$a^·$	quartären Basen.		$a^·$
18. Trimethylammonium	$C_3H_{10}N^·$	47·0			
			23. Tetramethylammonium	$C_4H_{12}N^·$	43·6
			28. Neurin	$C_5H_{12}N^·$	41·8
27. Methyldiäthylammonium	$C_5H_{14}N^·$	35·8	29. Trimethyläthylammonium	$C_5H_{14}N^·$	40·4
100. Pikolin	$C_6H_8N^·$	(39·1)	34. Pyridinmethylium	$C_6H_8N^·$	44·3
33. Triäthylammonium	$C_6H_{16}N^·$	32·6	36. Trimethylpropylammonium 37. Dimethyldiäthylammonium	$C_6H_{16}N^·$	36·2 38·2
101. Dimethylpyridin 102. Äthylpyridin	$C_7H_{10}N^·$	(36·6) (36·8)	40. Pikolinmethylium 39. Pyridinäthylium	$C_7H_{10}N^·$	38·9 38·7
			41. Trimethylisobutylammonium 42. Methyltriäthylammonium	$C_7H_{18}N^·$	33·9 34·4
109. Dimethylanilin 110. Kollidin	$C_8H_{12}N^·$	(33·8) (34·8)	45. Pikolinäthylium 44. Lutidinmethylium	$C_8H_{12}N^·$	35·1 35·2
			48. Trimethylisoamylammonium 49. Teträthylammonium	$C_8H_{20}N^·$	30·8 32·2
114. Methyläthylanilin	$C_9H_{14}N^·$	(30·4)	50. Trimethylphenylammonium	$C_9H_{14}N^·$	34·3
51. Tripropylammonium	$C_9H_{22}N^·$	25·6	53. Triäthylpropylammonium	$C_9H_{22}N^·$	29·5
115. Chinaldin 116. Lepidin	$C_{10}H_{10}N^·$	(30·4) (31·6)	54. Chinolinmethylium 55. Isochinolinmethylium	$C_{10}H_{10}N^·$	36·5 36·6
117. Diäthylanilin	$C_{10}H_{16}N^·$	(28·6)	56. Dimethyläthylphenylammonium	$C_{10}H_{16}N^·$	32·9
			60. Triäthylbutylammonium	$C_{10}H_{24}N^·$	29·1
68. Kodeïn	$O_3C_{18}H_{22}N^·$	23·2	67. Morphinmethylium	$O_3C_{18}H_{22}N^·$	23·9

„Je symmetrischer die Substitution im Typus $NH_4^{\cdot}$ bei gleicher Gesamtzusammensetzung stattfindet, um so rascher wandern die so entstandenen metameren Ionen.“

Es wäre interessant ein Mass für diese Symmetrie resp. Asymmetrie χ und deren Verschiebungen zu finden. Wir müssten hierbei zunächst eine Funktion der Alkylgrössen einführen wie z. B. die Äquivalentgewichte oder die Refraktionsäquivalente der Alkyle und könnten in Gleichung (8a) für $\varphi(B)$ die Funktion $\varphi(\chi)$ einsetzen. Ein sehr anschauliches Mass für die Asymmetrie χ eines Gebildes aus 4 Grössen wäre (analog den Vorstellungen von Guye[1]) alsdann vielleicht die Verschiebung, welche der Schwerpunkt eines regulären Tetraëders erleidet, wenn man an seine 4 Ecken Massen von der Grösse solcher Alkylfunktionen anbringt. Es würde diese Rechnungsweise auch wohl unsern stereochemischen Hypothesen über asymmetrische N-Verbindungen entsprechen[2]).

Formell würde auch wohl ein algebraischer Ausdruck der Asymmetrie von der allgemeineren Gestalt:

$$\chi = \frac{[a-b]}{a+b} + \frac{[a-c]}{a+c} + \frac{[a-d]}{a+d} + \frac{[b-c]}{b+c} + \frac{[b-d]}{b+d} + \frac{[c-d]}{c+d}$$

genügen, wo a, b, c, d gewisse Grössen bedeuten, die mit der Grösse der am Stickstoff substituierten einzelnen 4 Alkyle wachsen und für jedes Alkyl spezifisch sind, wie z. B. das Refraktionsäquivalent oder das Äquivalentvolumen des Alkyls. Die Klammer [ ] bedeutet, dass nur der absolute Wert der eingeschlossenen Differenz zu nehmen resp. ein negativer Wert derselben noch mit (— 1) zu multiplizieren ist. Auf diese Weise wäre z. B. die Asymmetrie von Tetramethylammonium $\chi = 0$, da $a = b = c = d$ ist, während χ für das metamere und asymmetrischere Butylamin einen positiven endlichen Wert erhält. Ist der Stickstoff tertiär in einen Ring eingefügt, wie z. B. beim Pyridin, so werden 3 Alkylfunktionen (im Pyridin für die Kette C_5H_5:) annähernd einander gleich, also $a = b = c$ und es bleibt:

$$\chi = 3\,\frac{[a-d]}{a+d},$$

[1]) Ph. A. Guye, Compt. rend. **110**, 714.

[2]) Hantzsch, Grundriss der Stereochemie S. 57. — Ladenburgs Handwörterbuch XI. — van't Hoff, Ansichten über organische Chemie. — Le Bel, Compt. rend. **110**, 144; **112**, 724. — Hantzsch und Werner, Ber. **23**, 1. 1243. — Schryver und Collie, Chem. News **63**, 174. — R. Behrend, Ber. **23**, 454. — W. Vaubel, Das Stickstoffatom. Giessen 1891. — A. Wunderlich, Konfiguration organischer Moleküle. Würzburg 1886.

wo $a = b = c$ dem dreiwertigen Alkyle und d dem vierten an den Stickstoff gebundenen Atome oder Alkyle zugehört.

Bei einigen metameren Ionen von anscheinend verschiedener Symmetrie und sogar von verschiedenem Substitutionsgrade können zuweilen doch sehr nahe gleiche Geschwindigkeiten a auftreten, z. B. bei:

			a
19. 20. 21.	Butylammonium	$C_4H_{12}N$	36·4
22.	Diäthylammonium		36·1
40.	Pikolinmethylium	$C_7H_{10}N$	38·9
39.	Pyridinäthylium		38·7
41.	Trimethylisobutylammonium	$C_7H_{18}N$	33·9
42.	Methyltriäthylammonium		34·4
45.	Pikolinäthylium	$C_8H_{12}N$	35·1
44.	Lutidinmethylium		35·2

Hier scheint also die Verschiedenheit der Asymmetrie χ nicht gross genug zu sein, um eine Verschiedenheit von a nach Gleichung (8^a) zu bewirken.

Es wurde daher vorläufig eine Berechnung dieser Asymmetriefunktion χ für einzelne Metamerieen unterlassen, da die Wahl eines berechtigten Massstabes für die Grössen a; b; c; d doch noch Schwierigkeiten macht. Zur Orientierung wird uns der Umstand genügen, dass im allgemeinen mit steigender Asymmetrie χ die Zahl der C-N-Bindungen abnimmt; wir werden daher in dieser Anzahl B der C-N-Bindungen, das ist in dem „Substitutionsgrade" des Ammoniumions, eine genügende wenigstens qualitative Stufenleiter der Symmetrie besitzen. Nach dem Befunde der Tabelle V also können wir für die organischen Kationen die Gleichung (8^a) schreiben:

$$F(a) = \Sigma f(m;\ A) + \varphi(B), \tag{8b}$$

wo B die Anzahl von C-N-Bindungen, d. h. den Substitutionsgrad des Ions bezeichnet. (In dieser Form hat Gleichung (8^b) Ähnlichkeit mit der Brühlschen Regel für das Refraktionsäquivalent von sättigungsisomeren Verbindungen, welches bekanntlich von der Anzahl der „mehrfachen Bindungen" $\big(\varphi(B)\big)$ konstitutiv beeinflusst ist.)

Suchen wir nun aus obiger Tabelle V, ohne in derselben Vertikalreihe zu bleiben, d. h. ohne die Zahl B der C-N-Bindungen, also auch $\varphi(B)$ konstant zu halten, lediglich nach der Bruttoformel den Unterschied da der Wanderungsgeschwindigkeit für einen Zuwachs um CH_2 auf, so stösst man bald auf scheinbare Widersprüche:

		a·			a·	da für + CH_2
109. Dimethylanilin	$C_8H_{12}N$·	(33·8)	114. Methyläthylanilin	$C_9H_{14}N$·	(30·4)	− 3·4
			50. Trimethylphenylammonium		34·3	+ 0·5
114. Methyläthylanilin	$C_9H_{14}N$·	(30·4)	117. Diäthylanilin	$C_{10}H_{16}N$·	(28·6)	− 1·8
			56. Dimethyläthylphenylammonium		32·9	+ 2·5

Je nachdem man also bei derselben Substanz CH_3 für H am Stickstoff oder am Kohlenstoff substituiert, erhält man ein entgegengesetztes Resultat, d. h. ist da positiv oder negativ. Im ersten Falle wird die Geschwindigkeit a erhöht, was für Methyl bisher[1]) noch nicht bekannt war, im zweiten wird sie vermindert.

Im Sinne der differenzierten Gleichung (8b) heisst dies, dass im ersten Falle das konstitutive Glied $\varphi'(B)$ positiv und grösser als das negative Glied $\Sigma f'(m; A)$ wird, während im zweiten Falle $\varphi(B)$ konstant bleibt, also $\varphi'(B) = 0$ wird, so dass der negative Wert des additiven Gliedes $\Sigma f'(m; A)$ erhalten bleibt und daher auch $F'(a)$ resp. da negativ wird.

Es sind also nur homologe Amine (von konstantem B) von gleichem Substitutionsgrade, also nur je primäre, je sekundäre, je tertiäre, je quartäre Basen unter sich (also nur in vertikalen Reihen der Tabelle V) vergleichbar, nicht aber z. B. sekundäre Amine mit tertiären (Horizontalreihen der Tabelle V).

Konstitutive Beschleunigung der Ionen trotz zunehmender Atomzahl.

Es kann unter den eben erwähnten Umständen sogar der Satz Ostwalds[2]): „dass mit zunehmender Zahl der im Ion enthaltenen Atome die Wanderungsgeschwindigkeit abnimmt“, scheinbar seine Gültigkeit völlig verlieren, während er dieselbe für analoge Körperklassen mit gleicher Symmetrie stets behält (wie das auch bei Additivität der Grösse a sein muss).

Es tritt nämlich nach dem oben Gesagten trotz der Vergrösserung des Ions sehr häufig Erhöhung der Wanderungsgeschwindigkeit a auf, wenn durch diese Vergrösserung die Symmetrie des Kations sich erhöht und dadurch die Wanderungsgeschwindigkeit desselben um einen grösseren Betrag $(\varphi'(B))$ wächst, als sie bei gleich-

[1]) Ich habe in der Litteratur nur einen einzigen derartigen Fall für Anionen finden können: Nach Ostwald (Diese Zeitschr. **2**, 903) leitet das Na-Salz der Methylpyridintrikarbonsäure um einige Einheiten besser als das der Pyridintrikarbonsäure. Bemerkenswert scheint, dass diese Säuren N-haltig sind.

[2]) Ostwald, Diese Zeitschr. **1**, 97; **2**, 849.

bleibender Symmetrie $(\varphi(B))$ durch die Vergrösserung des Ions nach dem obigen Satze Ostwalds sich um $\Sigma f'(m; A)$ vermindern müsste.

Solche Beschleunigungen durch CH_2-Addition anstatt der gewöhnlichen Abnahme (vergl. S. 245) von a treten z. B. ein in folgenden Horizontalreihen:

			B	a·				B	a·	da	dB
27.	Methyldiäthylammonium	$N \cdot C_5H_{14}$	3	35·8	37.	Dimethyldiäthylammonium	$N \cdot C_6H_{16}$	4	38·2	+ 2·4	+ 1
111. 112.	Chinolin und Isochinolin	$N \cdot C_9H_8$	3	(35·2)	54. 55.	Chinolinmethylium, Isochinolinmethylium	$N \cdot C_{10}H_{10}$	4	36·6	+ 1·4	+ 1
109.	Dimethylanilin	$N \cdot C_8H_{12}$	3	(33·8)	50.	Trimethylphenylammonium	$N \cdot C_9H_{14}$	4	34·3	+ 0·5	+ 1
33.	Triäthylammonium	$N \cdot C_6H_{16}$	3	32·6	42.	Methyltriäthylammonium	$N \cdot C_7H_{18}$	4	34·4	+ 1·8	+ 1
114.	Methyläthylanilin	$N \cdot C_9H_{14}$	3	(30·4)	56.	Dimethyläthylphenylammonium	$N.C_{10}H_{16}$	4	32·9	+ 2·5	+ 1
51.	Tripropylammonium	$N \cdot C_9H_{22}$	3	25·6	60.	Triäthylisobutylammonium	$N \cdot C_{10}H_{24}$	4	29·1	+ 3·5	+ 1
64.	Morphin	$O_3N \cdot C_{17}H_{20}$	3	23·0	67.	Morphinmethylium	$O_3N \cdot C_{18}H_{22}$	4	23·9	+ 0·9	+ 1
									Mittel:	+ 1·9	+ 1

Desgleichen wächst mit steigender Symmetrie B die Wanderungsgeschwindigkeit a, trotzdem das Ion gleichzeitig um CH_2 grösser ist, bei folgenden Kationen:

			B	a·				B	a·	da	dB
15. 16.	Propylammonium	$C_3H_{10}N \cdot$	1	40·1	23.	Tetramethylammonium	$C_4H_{12}N \cdot$	4	43·6	+ 3·5	+ 3
19. 20. 21.	Butylammonium	$C_4H_{12}N \cdot$	1	36·4	29.	Trimethyläthylammonium	$C_5H_{14}N \cdot$	4	40·4	+ 4·0	+ 3
99.	Anilin	$C_6H_8N \cdot$	1	(35·9)	39.	Pyridinäthylium	$C_7H_{10}N \cdot$	4	38·7	+ 2·8	+ 3
25.	Isoamylammonium	$C_5H_{14}N \cdot$	1	33·9	37.	Dimethyldiäthylammonium	$C_6H_{16}N \cdot$	4	38·2	+ 4·3	+ 3
107.	Xylidin	$C_8H_{12}N \cdot$	1	(30·0)	50.	Trimethylphenylammonium	$C_9H_{14}N \cdot$	4	34·3	+ 4·3	+ 3
									Mittel:	+ 3·8	+ 3

Man sieht alsbald aus den letzten Spalten, dass die Beschleunigung da durch die gleiche Vergrösserung CH_2 des Ions durchschnittlich um so grösser wird, je grösser hierbei der Zuwachs dB an $C \cdot N$-Bindungen ist. Dies trifft auch ungefähr zu für Fälle mit zwischenliegendem Werte von dB:

			B	a·				B	a·	da	dB
26.	Piperidin	$C_5H_{12}N \cdot$	2	35·8	35.	Trimethylallylammonium	$C_6H_{14}N \cdot$	4	38·1	+ 2·3	+ 2
59.	Diisoamylammonium	$C_{10}H_{24}N \cdot$	2	24·2	61.	Triäthylisoamylammonium	$C_{11}H_{26}N \cdot$	4	26·3	+ 2·1	+ 2
32.	Dipropylammonium	$C_6H_{16}N \cdot$	2	30·4	41.	Trimethylisobutylammonium	$C_7H_{18}N \cdot$	4	33·9	+ 3·5	+ 2
									Mittel:	+ 2·6	+ 2

Ebenso findet durch Wasserstoffaddition bei gleichzeitiger Symmetriezunahme resp. bei Vermehrung der C·N-Bindungen Beschleunigung statt in folgenden Fällen (Horizontalreihen):

		B	a·			B	a·	da	dB
Für $2H$:									
17. Allylammonium	C_3H_8N·	1	41·5	18. Trimethylammonium	$C_3H_{10}N$·	3	47·0	+ 5·5	+ 2
26. Piperidin	$C_5H_{12}N$·	2	35·8	29. Trimethyläthylammonium	$C_5H_{14}N$·	4	40·4	+ 4·6	+ 2
58. Menthylammonium	$C_{10}H_{22}N$.	1	26·0	60. Triäthylisobutylammonium	$C_{10}H_{24}N$·	4	29·1	+ 3·1	+ 3
Für $6H$:									
115. 116. Chinaldin u. Lepidin	$C_{10}H_{10}N$	3	(31)	56. Dimethyläthylphenylammonium	$C_{10}H_{16}N$·	4	32·9	(+ 2)	+ 1
99. Anilin	C_6H_8N	1	(35·9)	35. Trimethylallylammonium	$C_6H_{14}N$·	4	38·1	+ 2·2	+ 3
Für $8H$:									
117. Diäthylanilin	$C_{10}H_{16}N$·	3	(28·6)	60. Triäthylisobutylammonium	$C_{10}H_{24}N$·	4	29·1	+ 0·5	+ 1
107. Xylidin	$C_8H_{12}N$·	1	(30·0)	49. Teträthylammonium	$C_8H_{20}N$·	4	32·2	+ 2·2	+ 3
99. Anilin	C_6H_8N·	1	(35·9)	37. Dimethyldiäthylammonium	$C_6H_{16}N$·	4	38·2	+ 2·3	+ 3

Auch für die Addition von $8H$ steigt die Beschleunigung da deutlich mit der Symmetriezunahme dB.

Desgleichen tritt unter Symmetriezunahme keine Abnahme, sondern eine Zunahme der Wanderungsgeschwindigkeit a ein trotz der teilweise recht erheblichen Vergrösserung des Ions um:

		B	a·			B	a·	da	dB
um C:									
22. Diäthylammonium	$C_4H_{12}N$·	2	36·1	28. Neurin	$C_5H_{12}N$·	4	41·8	+ 5·7	+ 2
um C_2H_4:									
107. Xylidin	$C_8H_{12}N$·	1	(30.0)	56. Dimethyläthylphenylammonium	$C_{10}H_{16}N$·	4	32·9	+ 2·9	+ 3
um C_5H_4:									
107. Xylidin	$C_8H_{12}N$·	1	(30·0)	62. 63. Trimethylnaphtylammonium	$C_{13}H_{16}N$·	4	30·5	+ 0·5	+ 3
um C_5H_{10}:									
92. Brucin	$(NH_2O)O_4C_{23}H_{27}N$·	3	(22·4)	97. Brucinamylium	$(NH_2O)O_4C_{28}H_{37}N$·	4	(22·6)	+ 0·2	+ 1

Es ergiebt sich also ganz allgemein, dass die Symmetrieänderung resp. die verschiedene Zahl B der C·N-Bindungen die Ursache der konstitutiven Verschiedenheiten in der Wanderungsgeschwindigkeit a zwischen metameren Kationen ist, denn

1) lässt sich bei eintretender Beschleunigung ($+ da$) stets eine solche Symmetriezunahme ($+ dB$) nachweisen,

2) erscheint die Beschleunigung da (ausserhalb der Versuchsfehler und bei vergleichbaren Substanzen) um so grösser, je grösser die Symmetriezunahme dB ist.

Interessant ist noch der Umstand, dass diese konstitutiven Unterschiede $\frac{da}{dB}$ sich selbst noch bei sehr komplizierten und grossen metameren Ionen deutlich zeigen (vergl. Tabelle V: Diisoamylammonium und Triäthylisobutylammonium), während hier additive Einflüsse nach Ostwald mit zunehmender Atomzahl rasch verschwinden.

Es sei noch erwähnt, dass auch bereits bei Anionen solche Fälle bekannt und zum Teil schon von Ostwald und Walden[1]) bemerkt worden sind, wo abweichend von den Beobachtungen an den organischen Anionen die Wanderungsgeschwindigkeit a durch Addition von Atomen zunimmt. Es sind dies besonders in den folgenden Horizontalreihen O- und S-haltige Anionen der:

			a'				a'	Beschleunigung da	Vergrösserung
132.	Chlorsäure	ClO_3'	59·0	135.	Perchlorsäure	ClO_4'	(68·8)	+ 9·8	+ 1 O
134.	Jodsäure	JO_3'	37·9	136.	Perjodsäure	JO_4'	51·3	+ 13·4	+ 1 O
246.	Schwefligen Säure	$\frac{1}{2}SO_3''$	65·6	238.	Schwefelsäure	$\frac{1}{2}SO_4''$	73·5	+ 7·9	+ $\frac{1}{2}$ O
247.	Pyroschwefligen Säure	$\frac{1}{2}S_2O_5''$	(42·7)	244.	Dithionsäure	$\frac{1}{2}S_2O_6''$	86·4	+ (43·7)	+ $\frac{1}{2}$ O
246.	Schwefligen Säure	$\frac{1}{2}SO_3''$	65·6	243.	Thioschwefelsäure	$\frac{1}{2}S_2O_3''$	(91)	+ (25)	+ $\frac{1}{2}$ S
238.	Schwefelsäure	$\frac{1}{2}SO_4''$	73·5	244.	Dithionsäure	$\frac{1}{2}S_2O_6''$	86·4	+ 12·9	+ $\frac{1}{2}$ SO_2
238.	Schwefelsäure	$\frac{1}{2}SO_4''$	73·5	245.	Perschwefelsäure	$\frac{1}{2}S_2O_8''$	76·8	+ 3·3	+ $\frac{1}{2}$ SO_4
244.	Dithionsäure	$\frac{1}{2}S_2O_6''$	86·4		Tetrathionsäure	$\frac{1}{2}S_4O_6''$	(95)	+ (9)	+ $\frac{1}{2}$ S_2
176.	Benzoësäure	$C_7H_5O_2'$	31·2	183.	Salicylsäure	$C_7H_5O_3'$	32·2	+ 1·0	+ 1 O
263.	Bernsteinsäure	$\frac{1}{2}C_4H_4O_4''$	56·2	266.	Äpfelsäure	$\frac{1}{2}C_4H_4O_5''$	57·6	+ 1·4	+ $\frac{1}{2}$ O
				269.	Weinsäure	$\frac{1}{2}C_4H_4O_6''$	57·9	+ 1·7	+ $\frac{1}{2}$ O_2
168.	Angelikasäure	$C_5H_7O_2'$*	29·4	204.	Brenzweinsäure	$C_5H_7O_4'$	(33)	+ (4)	+ 2 O

Es liegt nahe, diese abnorme Beschleunigung des Ions bei Addition von S; O; SO_2 oder SO_4 ebenfalls auf eine Symmetriezunahme resp. auf konstitutive Veränderungen zurückzuführen (wie bei den Kationen), wenn man nicht negative Substitutionswerte für die spezifischen Konstanten A der Elemente Sauerstoff und Schwefel annehmen will, was auch zu Widersprüchen führen würde. (Vergl. S. 270.)

Vergleich mit andern stöchiometrischen Eigenschaften.

Die Symmetrie der Konstitution hat sich auch bei anderen stöchiometrischen Eigenschaften geltend gemacht resp. man hat auch bei andern (additiven) Eigenschaften überhaupt Gleichheit für Isomere im engeren Sinne und Ungleichheit für metamere Verbindungen konstatiert:

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 2, 850 (Note). — Walden, ibid. 2, 65.

Zunächst sei auf den von Kopp aufgestellten Satz hingewiesen, dass bei analogen Stoffen gleichen Unterschieden der chemischen Zusammensetzung organischer Verbindungen gleiche Unterschiede der Siedepunkte entsprechen. Sehr bald aber hat sich gezeigt, dass metamere Stoffe in regelmässiger Weise je nach ihrer Konstitution von diesem Satze abweichen und erheblich verschiedene Siedepunkte haben, und Hinrichs hat den Satz aufgestellt, dass der Siedepunkt um so niedriger sei, je symmetrischer das Atom gebaut wäre[1]). Aus Tabelle V ist ersichtlich, dass von zwei metameren Substanzen, welche verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit a haben, die Base des schneller wandernden Kations auch den niedrigeren Siedepunkt und die grössere Symmetrie besitzt.

Dazu kommt noch, dass nach R. Schiff von isomeren Verbindungen diejenige mit höherem Siedepunkte, also die asymmetrischere, zumeist auch das grössere Molekularvolumen hat, während nach Städel[2]) bei metameren halogensubstituierten Äthanen, und nach Schiff und Thorpe[2]) auch bei einigen metameren Aminen gerade die umgekehrte Beziehung gilt. Auf die Formel von Lossen über konstitutive Einflüsse auf das Molekularvolumen habe ich bereits hingewiesen.

Ebenso fanden C. Vincent und J. Chappuis[3]) die kritischen Daten metamerer Amine erheblich verschieden:

	ϑ (krit. Temp.)	π (krit. Druck)	$\frac{\vartheta + 273}{\pi}$	a
{ Äthylamin	177°	66	6·8	46·8
{ Dimethylamin	163°	56	7·8	50·1
{ Propylamin	218°	50	9·8	40·0
{ Trimethylamin	160°5	41	10·6	47·0
{ Dipropylamin	277°	31	17·7	30·4
{ Triäthylamin	259°	30	17·7	32·6

Wir sehen, dass stets dem Amine mit kleinerem kritischen Drucke und niedrigerer kritischer Temperatur auch der höhere Wert B der Symmetrie und der Wanderungsgeschwindigkeit a seines Ions zukommt. Auch sei auf die Bemerkung Altschuls[4]) hingewiesen, dass ähnlich wie bei der Wanderungsgeschwindigkeit die Differenzen zwischen den kritischen Daten für einen Zuwachs um CH_2 mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nicht konstant bleiben, sondern abnehmen.

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) I, 326—345.

[2]) Städel, Ber. 15, 2559. — Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) I, 373. 383.

[3]) Vincent und Chappuis, Journ. de Phys. (2) 5, 58.

[4]) M. Altschul, Diese Zeitschr. 11, 594; vergl, Guldberg, ibid. 5, 374.

Die von Brühl betonten konstitutiven Eigenschaften des Refraktionsäquivalentes sind bereits erwähnt worden.

Ferner konstatierten Landolt und Jahn[1]) durch Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten, „dass ausnahmlos der Verbindung vom symmetrischsten Bau der Molekel das kleinere molekulare (dispersionsfreie) Brechungsvermögen eigentümlich ist“.

Dementsprechend hatte auch Weegmann[2]) früher gefunden, dass die unsymmetrische organische Halogenverbindung einen grösseren Refraktionswert besitzt als ihr symmetrisches Isomere.

Ferner hat Herr R. Bach[3]) auf meine Bitte die Molekularrefraktion (für *Na*-Licht) an einigen metameren Ammoniumchlorhydriden in wässeriger Lösung gemessen. Ich verdanke ihm folgende Daten:

Chlorid des	Gehalt der Lösung	Refraktions-Äquivalent
Äthylammoniums	14·929 %	37·16
	7·425	36·99
Dimethylammoniums	13·390	36·86
	6·782	36·75
Diäthylammoniums	18·175	52·25
Tetramethylammoniums	13·888	51·59
	6·958	51·67

Auch bei diesen Metameren kommt anscheinend der Verbindung mit höherer Symmetrie und grösserer Wanderungsgeschwindigkeit *a* eine etwas kleinere Molekularrefraktion zu, wenn auch diese Differenzen die Versuchsfehler nur wenig übersteigen und vielleicht auch auf geringe Unterschiede des Dissociationsgrades sich zurückführen lassen. Es wäre daher von grossem Interesse, die Dielektrizitätskonstante solcher metamerer und isomerer Basen zu bestimmen, für deren Kationen die Wanderungsgeschwindigkeiten bereits oben gegeben sind[4]).

---

[1]) Landolt und Jahn, Diese Ztschr. **10**, 313.

[2]) Weegmann, Diese Zeitschr. **2**, 218.

[3]) R. Bach, Diese Zeitschr. **9**, 261.

[4]) **Nachtrag.** Nach Einreichung dieser Arbeit ist eine Notiz von Brühl (Ber. **26**, 2513) erschienen, nach welcher die spektrometrischen Konstanten für den mit Kohlenstoff gesättigten Stickstoff grösser sind als für den mit Wasserstoff verketteten. Der auf S. 259—261 vermutete und namentlich bei denselben konstitutiven Einflüssen zuweilen beobachtete Parallelismus zwischen Lichtgeschwindigkeit und Ionengeschwindigkeit dürfte aber gleichwohl noch einer weiteren theoretischen und praktischen Prüfung wert sein.

Ferner habe ich oben (S. 257) nach dem Vorgange von Ostwald und Walden darauf hingewiesen, dass Addition von Sauerstoff (z. B. ClO_3' und ClO_4') die Wanderungsgeschwindigkeit nicht selten erhöht, ebenso scheint nach Ostwald[1]) aus den Messungen von Gladstone ersichtlich zu sein, dass Addition von Sauerstoff die Molekularrefraktion auffallenderweise vermindert, wie die Werte für $HClO_3$; $HClO_4$; H_2SeO_3; H_2SeO_4 andeuten. Auch Conrady[2]) hat konstitutive Verschiedenheiten für die Refraktion organischer Sauerstoffverbindungen konstatiert (bei ROH 1·52, bei $R{\cdot}OR'$ 1·68 Refraktionsäquivalent für O), die unserem Befunde an der Wanderungsgeschwindigkeit a von Diglykolsäure und Apfelsäure (S. 249) auch dem Sinne nach entsprechen und die auch bereits von Landolt, Gladstone und Dale und Brühl bemerkt worden waren.

Ebenso hat Schiff[3]) für metamere Ester Unterschiede des Molekularvolumens konstatiert, die eine Funktion der Alkylsymmetrie in Bezug auf den Sauerstoff zu sein scheinen.

Es sei an dieser Stelle noch betont, dass auch die innere Reibung von Natriumperchlorat sich nach R. Reyher[4]) trotz des höheren Molekulargewichts kleiner erwies, als die des Natriumchlorats, ein Befund, der wieder unsern optischen und elektrischen Daten für die Ionen ClO_4' und ClO_3' entspricht. Ebenso wandert das Anion der Salicylsäure etwas rascher als das der Benzoësäure (S. 257), und analog verhält sich nach Reyher die innere Reibung ihrer Na-Salze. Ferner nimmt auch nach Reyher die Reibungskonstante organischer Na-Salze mit zunehmendem C-Gehalt um einen immer kleiner werdenden Betrag zu, was ebenfalls dem Befunde an der Wanderungsgeschwindigkeit und den kritischen Daten konform ist.

Alle die hier geschilderten Thatsachen forderten geradezu den Versuch heraus, einen Zusammenhang zwischen den kritischen und optischen Eigenschaften einerseits und der Wanderungsgeschwindigkeit (und inneren Reibung) andererseits aufzufinden. Auf Grund der neuerdings allzu beliebten molekular-kinetischen Anschauungen machte ich zunächst die einfachste Annahme, dass die Wanderungsgeschwindigkeit a der Ionen mit wachsendem wahren Volumen b abnehme, da der Querschnitt bei Annahme einer Kugelform

---

[1]) Vergl. Referat: Diese Zeitschr. **9**, 223.
[2]) Diese Zeitschr. **3**, 210. — Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) I, 430 ff.
[3]) Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) I, 372.
[4]) Reyher, Diese Zeitschr. **2**, 744. — Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) I, 566.

ebenfalls damit abnimmt[1]). Da nach den eleganten Untersuchungen von Maxwell, Lorentz, Clausius, Mossotti, Ph. A. Guye[2]) u. a. die Refraktionskonstante ein Mass für dieses molekulare Volumen b ist, so wäre allerdings durch diese Annahme der oben angedeutete Parallelismus zwischen den optischen Erscheinungen und den obigen Anomalieen der Wanderungsgeschwindigkeit „erklärt". Dem kleineren Volumen b muss alsdann notwendig auch bei Metameren und Sauerstoffverbindungen ein kleinerer Querschnitt, also ein geringerer Reibungswiderstand, d. h. eine grössere Wanderungsgeschwindigkeit bei kleinerem Refraktionsäquivalente zukommen, was sich mit unseren Werten von a und ihrem Parallelismus mit den Siedepunkten, kritischen Daten, innerer Reibung und Refraktionsäquivalenten nach Vincent und Chappuis, Altschul, Reyher, Bach und Gladstone zu bestätigen scheint[3]).

Alle diese Analogieen aber vermögen doch nicht die Annahme, dass die Wanderungsgeschwindigkeit mit abnehmendem Volumen b wachse, zu beweisen. Berechnet man nämlich nach van der Waals[4]) aus den oben gegebenen kritischen Daten von Vincent und Chappuis das eigentliche Volumen

$$b = \frac{a(\vartheta + 273)}{8\pi},$$

so findet man im Gegenteil sogar, dass bei den gemessenen metameren Aminen gerade derjenigen Base der grössere kritische Koëffizient

$$\frac{\vartheta + 273}{\pi},$$

also auch das grössere wahre Volumen b zukommt, welche eine grössere Wanderungsgeschwindigkeit a' besitzt (vergl. S. 258). Eine Erklärung für diese Abweichung findet sich allerdings darin, dass man die Eigenschaften der freien Basen nicht ohne weiteres auch ihren Kationen zuschreiben darf, indessen sollte doch wenigstens die Reihenfolge für freie Basen und ihre Kationen dieselbe bleiben. Ich halte es daher, wenn man nicht lieber überhaupt molekulare Anschauungen ganz entbehren will, für wahrscheinlich, dass die Wanderungsgeschwindigkeit nicht allein durch den mittleren Querschnitt und durch das Volumen b, sondern auch noch durch die Form

[1]) Vergl. G. Jäger, Wiener Sitzungsber. **96**, 317. 614. 1329.
[2]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) I, 458. Nernst Theor. Chem. 259 ff.
[3]) Vergl. Nachtrag S. 259; ferner S. 273 Chloressigsäuren.
[4]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) I, 301. 459.

des Ions resp. durch seinen Querschnitt zur Wanderungsrichtung bestimmt ist, der durchaus nicht mit dem mittleren Querschnitt identisch zu sein braucht.

Sehr anschaulich ist hier die Stelle, welche sich in Wüllners Lehrbuch der Experimentalphysik (4. Aufl. I, 543) über den Widerstand der Luft gegen die Bewegung eines Körpers findet und welche wohl mutatis mutandis auch auf die Bewegung der Ionen anwendbar wäre: „Ausser .... hängt der Widerstand auch wesentlich ab von der Gestalt (des bewegten Körpers), besonders von dem Flächeninhalt des auf der Bewegungsrichtung senkrechten Querschnittes des Körpers (hier also des Ions)...... Je grösser dieser Querschnitt ist, eine um so grössere Luftmenge (hier Lösungsmenge resp. Wassermenge) muss der Körper aus der Stelle drängen. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass diese zu verdrängende Luftmenge und damit der von dieser abhängige Widerstand der Luft (des Wassers) der Grösse dieses Querschnittes proportional ist. Ausserdem übersieht man leicht, dass bei gleichem Querschnitt der Widerstand auch noch von der Gestalt abhängt, dass also ein vorn keilförmig zugeschärfter Körper einen kleineren Widerstand findet als ein vorn flacher." Ich möchte hinzufügen, dass hiermit auch der in dieser Arbeit konstatierte grosse Einfluss der Symmetrie auf die Wanderungsgeschwindigkeit seine „Erklärung" findet, denn ein asymmetrisch zur Wanderungsrichtung gebautes Schiff wird natürlich unter sonst gleichen Umständen eine kleinere Geschwindigkeitskomponente in dieser Wanderungsrichtung zeigen, als ein symmetrisch gebautes. Auch die erwähnte auffallende Thatsache, dass bei elementaren Ionen derselben Familie die Wanderungsgeschwindigkeit (resp. die innere Reibung) mit zunehmendem Atomgewichte, Atomvolumen und mit wachsender Atomrefraktion zunimmt (resp. abnimmt), kann ihre „Erklärung" in einer solchen Überkompensation der Volumenzunahme durch eine Querschnitts- und Form-Veränderung finden [1]). Bei der Annahme, dass die Ionisierung ein Hydratationsprozess ist (vgl. Ostwald, Lehrb. II, 798—801), könnte man vielleicht obige Thatsache auch damit „erklären", dass z. B. das elektronegativere Chlorion eine grössere Wasserhülle mit

---

[1]) Vergl. hierzu G. Jäger, Wiener Sitzungsber. **96,** 317. 614. 1329. — Rep. d. Phys. **24,** 416. — Ostwald, Diese Zeitschr. **2,** 851; **1,** 98; Lehrbuch (2. Aufl.) II. 677. — Es sei auch noch auf die Rechnungen von Loschmidt, L. Meyer, Naumann und O. E. Meyer über Volum, Querschnitt und Gestalt der Gasmolekeln hingewiesen, sowie auf die Bemerkungen Ostwalds (Lehrb., 2. Aufl., I, 214) zu denselben.

sich fortbewegt, als das mit geringerer Ionisierungstendenz begabte Jodion, und daher trotz des geringeren Atomgewichtes etc. nicht beweglicher ist als das Jod. Wir sehen aber, dass man sich wenigstens nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht zu weit in solche molekularen Betrachtungen einlassen darf, ohne der Fantasie betreffs der Gestalt der Molekeln[1]) zu weiten Spielraum zu geben. Immerhin habe ich nicht versäumen wollen, auf die vorhandenen Analogieen hinzuweisen, ohne mich aber den etwas kühnen Rechnungen von G. Jäger anzuschliessen.

Auch die Analogie der Wanderungsgeschwindigkeit mit der inneren Reibung ist noch eine problematische, da nach den neueren Untersuchungen von Lauenstein[2]) die *Na*-Salze isomerer Anionen im allgemeinen nicht gleiche innere Reibung zeigen, während ihre Leitfähigkeit resp. die Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen nach Ostwald bekanntlich gleich ist. Überhaupt scheint nach dieser Arbeit die innere Reibung noch wesentlich grösseren konstitutiven Einflüssen zu unterliegen, als die Wanderungsgeschwindigkeit, doch hätte Lauenstein wohl besser die Leitfähigkeit der Natrium-Salze anstatt die der freien Säuren mit der inneren Reibung der Natrium-Salze verglichen.

Zu erwähnen ist noch, dass nach R. Schiff[3]) auch die Oberflächenspannung metamerer Amine verschieden und eine Funktion des Substitutionsgrades d. h. der Zahl *B* der *C*-*N*-Bindungen, ähnlich wie die Wanderungsgeschwindigkeit, ist.

Ferner steigt die Verbrennungswärme nach Thomsen[4]), Stohmann und Petit für metamere Amine mit der Zahl der *C*-*N*-Bindungen.

Auch die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene ist nach Perkin (Journ. Chem. Soc. 1889. 680) für metamere Amine verschieden. Vergl. Ostwald, Lehrb. (2. Aufl.) I, 503 u. f.

Ob die Kontraktionserscheinungen resp. die spezifischen Volumina der Salzlösungen in Beziehung zur Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen gebracht werden können, lässt sich zur Zeit wegen Mangels an geeigneten Daten nicht entscheiden.

---

[1]) Worauf auch Landolt und Jahn (Diese Zeitschr. 10, 319) mit Recht hinweisen.

[2]) Lauenstein, Diese Zeitschr. 9, 417.

[3]) R. Schiff, Gazz. chim. ital. 14. — Ostwald, Lehrb. (2. Aufl.) I, 530. 531.

[4]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 443. 445. 452.

Hervorzuheben bleibt noch, dass bis jetzt bereits zwei Eigenschaften durch die schönen Untersuchungen von Helmholtz, Nernst, Planck u. a.[1]) in einen vollständigen quantitativen und kausalen Zusammenhang mit der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen gebracht worden sind: nämlich die Diffusionsgeschwindigkeit und die elektrischen Konzentrationsketten der Salzlösungen, und zwar im wesentlichen ohne Zuhilfenahme irgend welcher spezieller „Molekularhypothesen“. Die Zeit dürfte überhaupt nicht mehr fern sein, wo sich unsere „molekularen und atomistischen“ Vorstellungen in präzisierte Definitionen gewisser Energiefunktionen zu verwandeln beginnen; der Weg hierzu ist bereits von Mach und Ostwald[2]) eingeschlagen worden.

Einfluss der Addition und Substitution in homologen Reihen.

Nachdem die konstitutiven Einflüsse an der Metamerie studiert und abgesondert in den vorhergehenden Kapiteln behandelt worden sind, können wir auch, ohne von diesen Einflüssen gestört zu werden, den deutlich additiven Einfluss der verschiedenen Substituenten etc. auf die Wanderungsgeschwindigkeit in homologen Reihen verfolgen, wie bereits auf S. 246 und 254 betont wurde.

Vergleichen wir nämlich nur homologe Aminreihen vom gleichem Substitutionsgrade, also nur je primäre, je sekundäre, je tertiäre und je quartäre Basen unter sich, d. h. in Tabelle V nur vertikale (nicht aber horizontale) Reihen, so bleibt die Anzahl B von $C.N$-Bindungen (der Substitutionsgrad) und mithin auch φ (B) konstant, und wir erhalten wieder die ursprüngliche rein additive Gleichung 8. Nach dieser muss stets eine bestimmte Änderung in der Zusammensetzung der Ionen (z. B. Addition von CH_2) eine bestimmte Änderung von F (a) und zwar bei verschiedenen aber homologen Ionen stets in gleichem Sinne bewirken (wobei wir freilich wegen der konstitutiven Einflüsse bisher auf eine nähere Bestimmung der additiven Funktion f $(m; A)$ verzichten müssen).

Addition von CH_2.

Dem entspricht unser Befund, dass in homologen Reihen (von gleichem Substitutionsgrad bei Aminen) eine Addition von CH_2

---

[1]) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie 308. 564. — Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 832. — Nernst, Diese Ztschr. **2**, 613; **4**, 128; Wied. Ann. **45**, 360. — Planck, Wied. Ann. **40**, 561.

[2]) Mach, Die Wurzel des Satzes von der Erhaltung der Arbeit. Prag 1872. — Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 1—50. 471—518.

stets eine Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit bewirkt, eine Regelmässigkeit, die zuerst Ostwald bei den Anionen (l. c.) gefunden hat und die nun auch aus früheren und eigenen Messungen für Substitutionen und Additionen an Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, Stibonium-, Sulfinium- und Tellurinium-Verbindungen sowie auch an mehrwertigen Ionen durch ein reichliches Material bestätigt wird.

Indem ich hierbei auf das bereits gegebene Material verweise (S. 245 und Ostwald, Lehrb. (2. Aufl.) II, 680), füge ich demselben noch folgendes Material (zumeist über Kationen) hinzu:

Sekundäre Amine:

Nr.			a·	da für $+ CH_2$
(9.	Ammonium	H_4N·	70·4)	
13.	Dimethylammonium	C_2H_8N·	50·1	— 2·10.2
22.	Diäthylammonium	$C_4H_{12}N$·	36·1	— 2·7.0
32.	Dipropylammonium	$C_6H_{16}N$·	30·4	— 2·2.9
47.	Dibutylammonium	$C_8H_{20}N$·	26·9	— 2·1.8
59.	Diisoamylammonium	$C_{10}H_{24}N$·	24·2	— 2·1.4
103.	Methylanilin	$C_7H_{10}N$·	(35·0)	
108.	Äthylanilin	$C_8H_{12}N$·	(30·5)	— 1·4.5

Tertiäre Amine:

Nr.			a	da für $+ CH_2$
(9.	Ammonium	H_4N·	70·4)	
18.	Trimethylammonium	$C_3H_{10}N$·	47·0	— 3·7.8
27.	Methyldiäthylammonium	$C_5H_{14}N$·	35·8	— 2·5.6
33.	Triäthylammonium	$C_6H_{16}N$·	32·6	— 1·3.2
51.	Tripropylammonium	$C_9H_{22}N$·	25·6	— 3·2.3
109.	Dimethylanilin	$C_8H_{12}N$·	(33·8)	
114.	Methyläthylanilin	$C_9H_{14}N$·	(30·4)	— 1·(3.4)
117.	Diäthylanilin	$C_{10}H_{16}N$·	(28·6)	— 1·(1.8)
98.	Pyridin	C_5H_6N·	(44·1)	
100.	Pikolin	C_6H_8N·	(39·1)	— 1·(5.0)
101. 102.	Lutidin	$C_7H_{10}N$·	(36·7)	— 1·(2.4)
110.	Kollidin	$C_8H_{12}N$·	(34·8)	— 1·(1.9)
112.	Chinolin	C_9H_8N·	(35·1)	
115.	Chinaldin	$C_{10}H_{10}N$·	(30·4)	— 1·(4.7)

Quartäre Kationen:

Nr.			a	da für $+ CH_2$
(9.	Ammonium	H_4N·	70·4)	
23.	Tetramethylammonium	$C_4H_{12}N$·	43·6	— 4·6.7
42.	Triäthylmethylammonium	$C_7H_{18}N$·	34·4	— 3·3.1
29.	Trimethyläthylammonium	$C_5H_{14}N$·	40·4	
49.	Tetrāthylammonium	$C_8H_{20}N$·	32·2	— 3·2.7
36.	Trimethylpropylammonium	$C_6H_{16}N$·	36·2	
53.	Triäthylpropylammonium	$C_9H_{22}N$·	29·5	— 3·2.2
24.	Trimethyljodmethylammonium	$JC_4H_{11}N$·	37·2	
43.	Triäthyljodmethylammonium	$JC_7H_{17}N$·	30·8	— 3·2.1
41.	Trimethylbutylammonium	$C_7H_{18}N$·	33·9	
60.	Triäthylbutylammonium	$C_{10}H_{24}N$·	29·1	— 3·1.6
48.	Trimethylamylammonium	$C_8H_{20}N$·	30·8	
61.	Triäthylamylammonium	$C_{11}H_{26}N$·	26·3	— 3·1.5
28.	Neurin	$C_5H_{12}N$.	41·8	
35.	Trimethylallylammonium	$C_6H_{14}N$·	38·1	— 1·3.7
52.	Triäthylallylammonium	$C_9H_{20}N$·	31·5	— 3·2.2
34.	Pyridinmethylium	C_6H_8N·	44·3	
39.	Pyridinäthylium	$C_7H_{10}N$·	38·7	— 1·5.6
40.	Pikolinmethylium	$C_7H_{10}N$·	38·9	
45.	Pikolinäthylium	$C_8H_{12}N$·	35·1	— 1·3.8

Einwertige Anionen:

		a'	da für $+ CH_2$
209. Äthylschwefelsäure	$C_2H_5.SO_4'$	41·6	
210. Propylschwefelsäure	$C_3H_7.SO_4'$	36·1	— 1·5.5
211. Isobutylschwefelsäure	$C_4H_9.SO_4'$	32·3	— 1·3.8
212. Benzolsulfonsäure	$C_6H_5.SO_3'$	34·3	
215. ψ-Cumolsulfonsäure	$C_9H_{11}.SO_3'$	27·2	— 3·2.4
206. Oxalsäure	C_2HO_4'	(44)	
205. Malonsäure	$C_3H_3O_4'$	(38)	— 1·(6)
204. Brenzweinsäure	$C_5H_7O_4'$	(33)	— 2·(3)

Zweiwertige Anionen:

244. Dithionsäure	$^1/_2 S_2O_6$	86·4	
249. Methylendisulfonsäure	$^1/_2 CH_2S_2O_6$	71·1	— ½·30·6

Quartäre Kationen:

		$a\cdot$	da für $+ CH_2$
50. Trimethylphenylammonium	$C_9H_{14}N\cdot$	34.3	
56. Dimethyläthylphenylammonium	$C_{10}H_{16}N\cdot$	32·9	— 1·1.4
23. Tetramethylammonium	$C_4H_{12}N\cdot$	43·6	
49. Teträthylammonium	$C_8H_{20}N\cdot$	32·2	— 4·2.9
70. Tetramethylphosphonium	$C_4H_{12}P\cdot$	39·6	
71. Teträthylphosphonium	$C_8H_{20}P\cdot$	30·6	— 4·2.2
78. Tetramethylarsonium	$C_4H_{12}As\cdot$	38·0	
79. Teträthylarsonium	$C_8H_{20}As\cdot$	29·9	— 4·2.0
80. Tetramethylstibonium	$C_4H_{12}Sb\cdot$	32·0	
81. Teträthylstibonium	$C_8H_{20}Sb\cdot$	27·5	— 4·1.1
72. Methyltriphenylphosphonium	$C_{19}H_{18}P\cdot$	24·1	
73. Äthyltriphenylphosphonium	$C_{20}H_{20}P\cdot$	23·4	— 1·0.7
74. Propyltriphenylphosphonium	$C_{21}H_{22}P\cdot$	22·8	— 1·0.6
75. Isoamyltriphenylphosphonium	$C_{23}H_{26}P\cdot$	21·2	— 2·0.8
82. Trimethylsulfinium	$C_3H_9S\cdot$	47·6	
83. Triäthylsulfinium	$C_6H_{15}S\cdot$	35·6	— 3·4.0
84. Trimethyltellurinium	$C_3H_9Te\cdot$	38·2	
85. Triäthyltellurinium	$C_6H_{15}Te\cdot$	33·8	— 3·1.5

Nachdem wir also in dieser Tabelle alle **konstitutiven Einflüsse** möglichst ausgeschlossen haben, erhalten wir nun auch aus ihr im Gegensatze zu S. 254—257 klar und deutlich eine **völlige Übereinstimmung** mit den bereits von **Ostwald** an den **Anionen** bemerkte Regelmässigkeiten, die wir als **konvergente Additivität** bezeichnet haben.

1. „Mit zunehmender Zahl der im Ion enthaltenen Atome nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit ab.“ „Bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit sind auch die Unterschiede (da) der Homologen nahezu gleich.“

2. „Die Unterschiede für CH_2 sind keineswegs konstant, sondern werden um so kleiner, je zusammengesetzter die Ionen sind und je langsamer sie wandern.“

Eine Folge davon ist, dass bei sehr grossen Ionen der Einfluss einer Zunahme um CH_2 oder um ein Multiplum davon **nahezu völlig verschwindet**:

		a
Kation von:		
64. **Morphin**	$O_3H_{20}C_{17}N^\cdot$	23·0
68. **Kodeïn**	$O_3H_{22}C_{18}N^\cdot$	23·2
95. **Brucinäthylium**	$(NH_2O)O_4H_{31}C_{25}N^\cdot$	23·0
97. **Brucinisoamylium**	$(NH_2O)O_4H_{37}C_{28}N^\cdot$	22·6
Anion des		
197. **Laktons der Anilido-β-Isobuttersäure**	$NH_{18}C_{14}O_4'$	23·9
198. **Laktons der o-Toluido-β-Isobuttersäure**	$NH_{20}C_{15}O_4'$	23·0

Die Wanderungsgeschwindigkeit a strebt also mit zunehmender Atomzahl asymptotisch einem Minimum zu, und zwar scheint dieser Grenzwert für das Minimum bei einwertigen Anionen und Kationen ziemlich der gleiche bei 17 bis 20 Einheiten zu sein und bei einer Anzahl von 50 bis 60 Atomen nahezu erreicht zu werden. (Vergl. Fig. 3.) Ich stelle hier die gefundenen minimalsten Werte von a zusammen:

		a	Zahl d. Atome	Äqu.-G.
Einwertige Kationen:				
69. **Akonitin**	$O_{11}C_{33}H_{44}N^\cdot$	16·7	88	618
77. **Tetrabenzylphosphonium**	$C_{28}H_{28}P^\cdot$	(22·0)	57	395
Einwertige Anionen:				
199. **Lakton der p-Toluidoisobuttersäure**	$NC_{15}H_{20}O_4'$	22·8	40	278
Zweiwertige Kationen:				
237. **Äthylenhexaphenyldiphosphonium**	$^1/_2\ C_{38}H_{34}P_2^{\cdot\cdot}$	35·3	$74/_2$	$552/_2$
Zweiwertige Anionen:				
287. **α-Truxillsäure**	$^1/_2\ C_{18}H_{14}O_4''$	39·4	$36/_2$	$294/_2$

Für die mehrwertigen Ionen scheinen die Beobachtungen trotz meiner Bemühungen, recht grosse Ionen aufzutreiben, dem Minimum noch nicht nahe genug gekommen zu sein, das aber nach Kurvenskizze 3 (S. 280) auch nicht weit von der Zahl 20 entfernt sein dürfte. Es darf aber nicht vergessen werden, dass mit wachsender Atomzahl sich auch die prozentische Zusammensetzung der organischen Ionen einem allgemeinen Grenzwert nähert, so dass die Existenz eines allgemeinen Minimum-Grenzwertes für a bei hochmolekularen Ionen nichts Auffallendes besitzen würde. Jedenfalls bewirkt in der Nähe dieses Minimums für a eine erhebliche Vermehrung der Atomanzahl nur geringe Änderungen der Wanderungsgeschwindigkeit (s. oben und z. B. die Alkyltriphenylphosphoniumionen auf S. 266).

Addition von Wasserstoff:

Der Einfluss der Hydrierung zeigt dieselben Verhältnisse, wie der bei Addition von CH_2. Beim Vergleiche nichthomologer Glieder können bei demselben Ion ganz verschiedene Wirkungen, sowohl Beschleunigungen wie Verzögerungen durch Hydrierung eintreten (vergl. S. 256):

		a			*a*	*da*	
17. Allylammonium	$C_3H_8N\cdot$	41·5	15.} 16.} Propylammonium 18. Trimethylammonium	$C_3H_{10}N\cdot$	40·1 47·0	— 1·4 + 5·5	für + H_2
115. Chinaldin	$C_{10}H_{10}N\cdot$	(30·4)	117. Diäthylanilin 56. Dimethyläthylphenylammonium	$C_{10}H_{16}N\cdot$	(28·6) 32·9	— 1·8 + 2·5	für + H_6
108. Äthylanilin	$C_8H_{12}N\cdot$	(30·5)	47. Diisobutylammonium 49. Teträthylammonium	$C_8H_{20}N\cdot$	26·9 32.2	— 3·6 + 1·7	für + H_8
113. ψ-Kumidin	$C_9H_{14}N\cdot$	(29·2)	51. Tripropylammonium 53. Triäthylpropylammonium	$C_9H_{22}N\cdot$	25·6 29·5	— 3·6 + 0·3	für + H_8

Vergleicht man dagegen nur Amine von **derselben Substitutionsordnung**, so stellt sich durchgehends nur **Abnahme** der Geschwindigkeit durch steigende Atomzahl ein, was für (konvergent) additive Eigenschaften charakteristisch ist (vergl. S. 264; s. auch **Ostwald**, Lehrb. [2. Aufl.] II, 681 über einwertige Anionen).

		a			*a*	*da* für + H_2
Primäre Amine:						
17. Allylammonium	C_3H_8N.	41·5	15.} 16.} Propylammonium	$C_3H_{10}N\cdot$	40·1	— 1·1.4
Sekundäre Amine:						
108. Äthylanilin	$C_8H_{12}N\cdot$	(30·5)	46. Koniin	$C_8H_{18}N\cdot$	28·0	— 3·0.8
			47. Diisobutylammonium	$C_8H_{20}N\cdot$	26·9	— 1·1.1
Tertiäre Amine:						
98. Pyridin	$C_5H_6N\cdot$	(44·1)	27. Methyldiäthylammonium	$C_5H_{14}N\cdot$	35·8	— 4·2.1
100. Pikolin	$C_6H_8N\cdot$	(39·1)	33. Triäthylammonium	$C_6H_{16}N\cdot$	32·6	— 4·1.6
112. Chinolin	$C_9H_8N\cdot$	(35.1)	114. Methyläthylanilin	$C_9H_{14}N\cdot$	(30·4)}	— 3·1.6
			51. Tripropylammonium	$C_9H_{22}N\cdot$	25·6}	— 4·1.2
115. Chinaldin	$C_{10}H_{10}N\cdot$	(30·4)	117. Diäthylanilin	$C_{10}H_{16}N\cdot$	(28·6)	— 3·0.6
Quartäre Amine:						
28. Neurin	$C_5H_{12}N\cdot$	41·8	29. Trimethyläthylammonium	$C_5H_{14}N\cdot$	40·4	— 1·1.4
34. Pyridinmethylium	$C_6H_8N\cdot$	44·3	35. Trimethylallylammonium	$C_6H_{14}N\cdot$	38·1}	— 3·2.1
			36. Trimethylpropylammonium	$C_6H_{16}N\cdot$	36·2}	— 1·1.9
39. Pyridinäthylium	$C_7H_{10}N\cdot$	38·7	42. Methyltriäthylammonium	$C_7H_{18}N\cdot$	34·4	— 4·1.1
54. Chinolinmethylium	$C_{10}H_{10}N\cdot$	36·5	56. Dimethyläthylphenylammonium	$C_{10}H_{16}N$	32·9}	— 3·1.2
			60. Triäthylisobutylammonium	$C_{10}H_{24}N\cdot$	29·1}	— 4·1.0
45. Pikolinäthylium	$C_8H_{12}N\cdot$	35·1	48. Trimethylisoamylammonium	$C_8H_{20}N$	30·8	— 4·1.1

		a			a	da für $+H_2$
50. Trimethylphenylammonium	$C_9H_{14}N^·$	34·3	52. Triäthylallylammonium	$C_9H_{20}N^·$	31·5	— 3.0.9
			53. Triäthylpropylammonium	$C_9H_{22}N^·$	29·5	— 1.2.0

Zweiwertige Anionen:

271. Fumarsäure	$^1/_2\ C_4H_2O_4''$	58·9	263. Bernsteinsäure	$^1/_2\ C_4H_4O_4''$	56·2	— $^1/_2$·5.4
276. Itakonsäure	$^1/_2\ C_5H_4O_4''$	55·3	275. Pyroweinsäure	$^1/_2\ C_5H_6O_4''$	52·7	— $^1/_2$·5.2
283. Phtalsäure	$^1/_2\ C_8H_4O_4''$	51·9	282. Korksäure	$^1/_2\ C_8H_{12}O_4''$	46·0	— 2.3.0

Addition von Kohlenstoff:

Addition von Kohlenstoff kann ebenfalls sowohl Beschleunigung wie Verzögerung bedingen, wenn man nichthomologe Reihen vergleicht.

		$a^·$			$a^·$	da für $+C$
28. Neurin	$C_5H_{12}N^·$	41·8	23. Tetramethylammonium	$C_4H_{12}N^·$	43·6	— 1·8
			19. Isobutylammonium	$C_4H_{12}N^·$	36·3	+ 5·5

Vergleicht man dagegen homologe Ionen resp. nur solche (Kationen) von gleichem Substitutionsgrade miteinander, so bewirkt eine Addition von C regelmässig eine Abnahme der Geschwindigkeit a, die auch zugleich mit a kleiner wird.

Einwertige Kationen:

					$a^·$	da für $+1C$
23. Tetramethylammonium	$C_4H_{12}N^·$	43·6	28. Neurin	$C_5H_{12}N^·$	41·8	— 1·8
29. Trimethyläthylammonium	$C_5H_{14}N^·$	40·4	35. Trimethylallylammonium	$C_6H_{14}N^·$	38·1	— 2·3
49. Teträthylammonium	$C_8H_{20}N^·$	32·2	52. Triäthylallylammonium	$C_9H_{20}N^·$	31·5	— 0·7

						da für $+4C$
18. Trimethylammonium	$C_3H_{10}N^·$	47·0	102. Äthylpyridin	$C_7H_{10}N^·$	(36·8)	— 10·2
23. Tetramethylammonium	$C_4H_{12}N^·$	43·6	45. Pikolinäthylium	$C_8H_{12}N^·$	35·1	— 8·5
15. Propylammonium	$C_3H_{10}N^·$	40·1	38. Benzylammonium	$C_7H_{10}N^·$	34·2	— 5·9
29. Trimethyläthylammonium	$C_5H_{14}N^·$	40·4	50. Trimethylphenylammonium	$C_9H_{14}N^·$	34·3	— 6·1
37. Dimethyldiäthylammonium	$C_6H_{16}N^·$	38·2	56. Dimethyläthylphenylammonium	$C_{10}H_{16}N^·$	32·9	— 5·3
19. Butylammonium	$C_4H_{12}N^·$	36·3	107. Xylidin	$C_8H_{12}N^·$	(30·0)	— 6·3
22. Diäthylammonium	$C_4H_{12}N^·$	36·1	108. Äthylanilin	$C_8H_{12}N^·$	(30·5)	— 5·6
27. Diäthylmethylammonium	$C_5H_{14}N^·$	35·8	114. Methyläthylanilin	$C_9H_{14}N^·$	(30·4)	— 5·4
25. Isoamylammonium	$C_5H_{14}N^·$	33·9	113. ψ-Kumidin	$C_9H_{14}N^·$	(29·2)	— 4·7
33. Triäthylammonium	$C_6H_{16}N^·$	32·6	117. Diäthylanilin	$C_{10}H_{16}N^·$	(28·6)	— 4·0

Einwertige Anionen:

					a'	da für $+1C$
147. Essigsäure	$C_2H_3O_2'$	38·3	155. Akrylsäure	$C_3H_3O_2'$	34·8	— 3·5
153. Propionsäure	$C_3H_5O_2'$	34·3	161. Krotonsäure	$C_4H_5O_2$	32·0	— 2·3
159. Buttersäure	$C_4H_7O_2'$	30·7	168. Angelikasäure	$C_5H_7O_2$	29·4	— 1·3
167. Valeriansäure	$C_5H_9O_2'$	28·8	173. Hydrosorbinsäure	$C_6H_9O_2$	28·8	— (0·0)
187. α-Toluylsäure	$C_8H_7O_2'$	29·8	192. Zimmtsäure	$C_9H_7O_2$	27·3	— 2·5

Zweiwertige Anionen:

								da für $+ \frac{1}{2} C_2$
261.	Oxalsäure	$\frac{1}{2} C_2O_4''$	71·1	270.	Acetylendikarbonsäure	$\frac{1}{2} C_4O_4''$	59·1	—12·0
262.	Malonsäure	$\frac{1}{2} C_3H_2O_4''$	62·2	271.	Fumarsäure	$\frac{1}{2} C_4H_2O_4''$	58·9	— 6·6
263.	Bernsteinsäure	$\frac{1}{2} C_4H_4O_4''$	56·2	276.	Itakonsäure	$\frac{1}{2} C_5H_4O_4''$	55·3	— 1·8
				283.	Phtalsäure	$\frac{1}{2} C_8H_4O_4''$	51·9	— 2·2

Im allgemeinen scheint C stärker zu verzögern als H.

Addition von Stickstoff:

vermindert ebenfalls die Geschwindigkeit:

				da für $+ N_2$
10.	Methylammonium	$CH_6N^·$	57·6	—7·8
11.	Guanidin	$CH_6N_3^·$	49·8	

Addition von Sauerstoff:

Dass Addition von Sauerstoff nicht selten **beschleunigend** wirkt, ist bereits auf S. 257 gezeigt worden (wo *da* positiv ist).

Bei folgenden Fällen ändert eine Addition von Sauerstoff die Wanderungsgeschwindigkeit *a* überhaupt nicht merklich:

	Anion der		*a'*
263.	Bernsteinsäure	$\frac{1}{2} C_4H_4O_4''$	56·2
267.	Diglykolsäure	$\frac{1}{2} C_4H_4O_5''$	56·2
266.	Äpfelsäure	$\frac{1}{2} C_4H_4O_5''$	57·6
269.	Weinsäure	$\frac{1}{2} C_4H_4O_6''$	57·9

Dagegen kann Addition von Sauerstoff die Wanderungsgeschwindigkeit *a* auch in ganz normaler Weise **vermindern** (vergl. Ostwald, Lehrbuch II, 680):

		a			*a*	*da*
	Wasserstoff $H^·$	(325)		Hydroxyl $OH^·$	(167)	— (158)
9.	Ammonium $H_4N^·$	70·4	118.	Hydroxylammonium $OH_4N^·$	(49·0)	— (21)
	Anion der Salpetrigen Säure NO_2'	(73)	131.	Salpetersäure NO_3'	65	— (8)
147.	Essigsäure $C_2H_3O_2'$	38·3	156.	Glykolsäure $C_2H_3O_3'$	37·6	— 0·7
153.	Propionsäure $C_3H_5O_2'$	34·3	157.	Milchsäure $C_3H_5O_3'$	32·9	— 1·4
187.	Toluylsäure $C_8H_7O_2'$	29·8	189.	Mandelsäure $C_8H_7O_3'$	28·3	— 1·5
			191.	Oxydehydracetsäure $C_8H_7O_5'$	27·1	— 2·0.6
140.	Unterphosphorigen Säure H_2PO_2'	(41·8)	138.	Orthophosphorsäure H_2PO_4'	33·5	— (8·3)
243.	Thioschwefelsäure $\frac{1}{2} S_2O_3''$	(91)	244.	Dithionsäure $\frac{1}{2} S_2O_6''$	86·4	— (4·6)
			245.	Überschwefelsäure $\frac{1}{2} S_2O_8''$	76·8	— 9·6

Für Addition von Schwefel

ist mir kein Fall bekannt, wo Verzögerung eintritt (vergl. dagegen S. 276), dagegen bleibt *a* dabei unverändert im:

Anion der		a
263. Bernsteinsäure	$^1/_2 C_4H_4O_4$	56·2 }
268. Thiodiglykolsäure	$^1/_2 SC_4H_4O_4$	56·4 }

Addition von Chlor vermindert die Wanderungsgeschwindigkeit, ebenso die Addition von Cyan und die Addition von Brom:

		a				da
226. Platodiammonium	$^1/_2 Pt(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$	74·1	227. Chlorplatindiammonium	$^1/_2 Cl_2Pt(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$	(54·3)	—(19·8)
259. Platochlorwasserstoffsäure	$^1/_2 PtCl_4''$	(73·6)	260. Platinchlorwasserstoffsäure	$^1/_2 PtCl_6''$	65·2	— 8·4
6. Silber	$Ag^{\cdot}$	59·1	143. Silbercyanwasserstoffsäure	$Ag(CN)_2'$	(46·5)	—(12·6)
272. Maleïnsäure	$^1/_2 C_4H_2O_4$	59·6	265. Dibrombernsteinsäure	$^1/_2 Br_2C_4H_2O_4''$	54·2	— 5·4

Substitution der Amidogruppe oder der Nitrogruppe für Wasserstoff

wirkt verlangsamend, was nach Ostwald mit der grösseren Anzahl der Atome zusammenhängt:

		a			a	da für $+NH_2$
9. Ammonium	$NH_4^{\cdot}$	70·4	86. Hydrazin	$NH_2.NH_3^{\cdot}$	(57·0)	— 13·4
12. Äthylammonium	$C_2H_8N^{\cdot}$	46·8	87. Äthylendiammonium	$NH_2.C_2H_7N^{\cdot}$	42·4	— 4·4
176. Benzoësäure	$C_7H_5O_2'$	31·2	180. m-Amidobenzoësäure	$NH_2.C_7H_4O_2'$	29·9	— 1·3
						da für $+NO_2$
283. Phtalsäure	$^1/_2 C_8H_4O_4''$	51·9	284. Nitrophtalsäure	$^1/_2 NO_2.C_8H_3O_4''$	51	— $^1/_2$·1.8
212. Benzolsulfonsäure	$C_6H_5.SO_3'$	34·3	213. Nitrobenzolsulfonsäure	$NO_2.C_6H_4.SO_3'$	32·8	— 1.5
176. Benzoësäure	$C_7H_5O_2'$	31·2	182. p-Nitrobenzoësäure	$NO_2.C_7H_4O_2'$	30·1	— 1.1

Ebenso tritt Verlangsamung ein bei Substitution der Nitrogruppe für Brom:

		a	da
228. Bromopurpureokobalt	$^1/_2 BrCo(NH_3)_5^{\cdot}$	(59) }	—(12)
229. Xanthokobalt	$^1/_2 NO_2 \cdot Co(NH_3)_5$	(47) }	

Substitution von Cyan für Chlor ruft dagegen bei weniger komplexen Ionen trotz der Vergrösserung der Atomanzahl eine Beschleunigung hervor:

Anion der		a	da
259. Platochlorwasserstoffsäure	$^1/_2 PtCl_4''$	(73·6) }	+ (5·5)
258. Platocyanwasserstoffsäure	$^1/_2 Pt(CN)_4''$	79·1 }	

Ebenso ruft Substitution von CH_2 für Quecksilber Beschleunigung hervor:

		a	da
248. Merkurisulfonsäure	$^1/_2 HgS_2O_6''$	62·0 }	+ 9·1
249. Methylendisulfonsäure	$^1/_2 (CH_2)S_2O_6''$	71·1 }	

Die Anzahl (m) der Atome ist also allein nicht massgebend, sondern ausserdem wohl noch gewisse den Elementen spezifische Konstanten (A). Vergl. S. 244.

Eintritt von Chlor für Wasserstoff vermindert die Wanderungsgeschwindigkeit:

		a		a	da
231. Trimethylendiammonium	$^1/_2 C_3H_{12}N_2^{\cdot\cdot}$	70·6	232. β-Chlortrimethylendiammonium	63·8	— $^1/_2$.13·6
29. Äthyltrimethylammonium	$C_5H_{14}N^{\cdot}$	40·4	30. β-Chloräthyltrimethylammonium	37·3	— 3·1
147. Essigsäure[1]	$C_2H_3O_2'$	38·3	148. Monochloressigsäure	37·3	— 1·0
			149. Dichloressigsäure	35·4	— 1·9
			150. Trichloressigsäure	32·8	— 2·6
161. Krotonsäure[1]	$C_4H_5O_2'$	32·1	165. Chlorkrotonsäure	31·8	— 0·3
157. Milchsäure[1]	$C_3H_5O_3'$	32·9	158. Trichlormilchsäure	28·4	— 3·1.5
176. Benzoësäure	$C_7H_5O_2'$	31·2	177. Chlorbenzoësäure	30·8	— 0·4

Auch hier nimmt also da stark ab mit fallendem a, ebenso bei Br und J in den folgenden Fällen:

Eintritt von Brom für Wasserstoff verzögert relativ stärker als der von Chlor. Der Einfluss verschwindet aber ebenfalls bei komplizierten Ionen:

		$a^{\cdot}$			$a^{\cdot}$	da
12. Äthylammonium	$C_2H_8N^{\cdot}$	46·8	14. β-Bromäthylammonium	$BrC_2H_7N^{\cdot}$	39·4	— 7·4
29. Trimethyläthylammonium	$C_5H_{14}N^{\cdot}$	40·4	31. β-Bromäthyltrimethylammonium	$BrC_5H_{13}N^{\cdot}$	36·2	— 4·2
147. Essigsäure	$C_2H_3O_2'$	38·3	151. Bromessigsäure	$BrC_2H_2O_2'$	36·2	— 2·1
176. Benzoësäure	$C_7H_5O_2'$	31·2	178. Brombenzoësäure	$BrC_7H_4O_2'$	30·7	— 0·5
93. Strychninäthylium	$(NH_2O)O_2C_{23}H_{27}N^{\cdot}$	(24·5)	94. Strychninbromäthylium	$(NH_2O)O_2BrC_{23}H_{26}N^{\cdot}$	(24·8)	0
95. Brucinäthylium	$(NH_2O)O_4C_{25}H_{31}N^{\cdot}$	(23·0)	96. Brucinbromäthylium	$(NH_2O)O_4BrC_{25}H_{30}N^{\cdot}$	(23·2)	0

Eigentümlich sind die Einflüsse der Br-Substitution bei der Bernsteinsäure:

			da
263. Bernsteinsäure	$^1/_2\ C_4H_4O_4''$	56·2	
264. Brombernsteinsäure	$^1/_2\ BrC_4H_3O_4''$	56·9	+ 0·7 (!)
265. Dibrombernsteinsäure	$^1/_2\ Br_2C_4H_2O_4''$	54·2	— 2·7

Bereits bei den mehrfach chlorierten Essigsäuren besteht nach Ostwald (s. oben) die Anomalie, dass da mit zunehmender Zahl der Cl-Atome, also mit abnehmendem a, zunimmt. Diese Erscheinungen sind wohl auch auf konstitutive Einflüsse (Symmetrie-

[1]) Nach Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 680.

verschiedenheit?) zurückzuführen. Auch für die **Atomrefraktion** des Chlors hat Le Blanc[1]) solche Einflüsse bei denselben Chloressigsäuren gefunden. (Vergl. S. 259—260.)

Eintritt von Jod für Wasserstoff verzögert noch stärker:

23. Tetramethylammonium $C_4H_{12}N\cdot$	43·6	24. Jodmethyltrimethylammonium	$JC_4H_{11}N\cdot$	37·2	—6·4
42. Methyltriäthylammonium $C_7H_{18}N\cdot$	34·4	43. Jodmethyltriäthylammonium	$JC_7H_{17}N\cdot$	30·8	—3·6
153. Propionsäure $C_3H_5O_2'$	34·3	154. β-Jodpropionsäure	$JC_3H_4O_2'$	30·8	—3·5

Ersatz der Elemente des Ammoniaks (NH_3) durch die Elemente des Wassers (H_2O) scheint nach den Messungen von Werner und Miolati (l. c.) eine Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit zu bewirken:

291. Luteokobalt	$^1/_3(NH_3)_6Co\cdots$	(77)	— (4
292. Roseokobalt	$^1/_3(NH_3)_5Co(H_2O)\cdots$	(73)	
293. Tetraminroseokobalt	$^1/_3(NH_3)_4Co(H_2O)_2\cdots$	(70)	— (3)

Ebenso nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit ab bei Ersatz des Cyankomplexes $(CN)_6$ durch den Oxalsäurekomplex $(C_2O_4)_3$:

	a		a	da
296. Chromicyanwasserstoffsäure $^1/_3Cr(CN)_6'''$	98·1	298. Chromioxalsäure $^1/_3Cr(C_2O_4)_3'''$	(75·2)	—22·9
294. Ferricyanwasserstoffsäure $^1/_3Fe(CN)_6'''$	89·6	297. Ferrioxalsäure $^1/_3Fe(C_2O_4)_3'''$	(72·1)	—17·5

Die folgenden Substitutionsdaten da können dazu dienen, die Werte a für die eine Ionen-Klasse (z. B. für die einwertigen primären organischen Basen) aus den Werten a einer andern Ionen-Klasse (z. B. der einwertigen organischen Säuren) annähernd zu interpolieren:

Beim Übergang von Karbonsäuren[2]) in primäre Amine, also bei Substitution der Elemente von Kohlendioxyd (CO_2) durch die

---

[1]) Diese Zeitschr. 4, 555. — Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) I, 448.

[2]) Bei diesem Vorgange beschwert man also, um unser drastisches molekular-kinetisches Gleichnis von S. 262 weiterzuführen, den im Wasser bewegten Körper (z. B. das Alkyl CH_3) in beiden Fällen mit verschiedenem Ballast (d. h. z. B. einesfalls mit der Gruppe NH_3, anderenfalls mit der Gruppe CO_2), wodurch der Querschnitt und die Gestalt und damit auch der Widerstand des ganzen bewegten Systems additiv und auch konstitutiv verändert werden kann, je nach der Natur des Ballastes und nach seiner Stellung und seinem Grössenverhältnis zum bewegten Gesamtsystem. Damit wäre denn auch das gleichzeitig additive und konstitutive Verhalten der Wanderungsgeschwindigkeit a und das Kleinerwerden von da mit zunehmender Atomanzahl „erklärt".

des Ammoniaks (NH_3) wird die Wanderungsgeschwindigkeit erheblich erhöht (in homologen Reihen):

Einwertige Ionen der:

			a'				a'	da
146.	Ameisensäure	$H.CO_2'$	51·2	9.	Ammonium	$H.NH_3^{\cdot}$	70·4	+ 19·2
147.	Essigsäure	$CH_3.CO_2'$	38·3	10.	Methylammonium	$CH_3.NH_3^{\cdot}$	57·6	+ 19·3
153.	Propionsäure	$C_2H_5.CO_2'$	34·3	12.	Äthylammonium	$C_2H_5.NH_3^{\cdot}$	46·8	+ 12·5
159.	Buttersäure	$C_3H_7.CO_2'$	30·7	15.	Propylammonium	$C_3H_7.NH_3^{\cdot}$	40·1	+ 9·4
167.	Valeriansäure	$C_4H_9.CO_2'$	28·8	19.	Butylammonium	$C_4H_9.NH_3^{\cdot}$	36·3	+ 7·5
172.	Kapronsäure	$C_5H_{11}.CO_2'$	27·4	25.	Amylammonium	$C_5H_{11}.NH_3^{\cdot}$	33·9	+ 6·5

Zweiwertige Ionen der:

			a'				a'	da
263.	Bernsteinsäure	$^1/_2\, C_2H_4(CO_2)_2''$	56·2	230.	Äthylendiammonium	$^1/_2\, C_2H_4(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$	75·9	+ 19·7
273.	Glutarsäure	$^1/_2\, C_3H_6(CO_2)_2''$	52·5	231.	Trimethylendiammonium	$^1/_2\, C_3H_6(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$	70·6	+ 18·1
279.	Adipinsäure	$^1/_2\, C_4H_8(CO_2)_2''$	49·6	233.	Tetramethylendiammonium	$^1/_2\, C_4H_8(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$	65·4	+ 15·8
280.	Pimelinsäure	$^1/_2\, C_5H_{10}(CO_2)_2''$	48·0	235.	Pentamethylendiammonium	$^1/_2\, C_5H_{10}(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$	61·4	+ 13·4

Die gewöhnliche Konvergenz der Werte von a für Anionen und Kationen mit zunehmender Atomzahl ist hier sehr deutlich in den abnehmenden Werten von da ausgedrückt. Daher strebt die Wanderungsgeschwindigkeit sehr grosser Anionen und Kationen mit zunehmender Atomzahl anscheinend demselben kleinsten Grenzwerte zu. (Vergl. S. 267.)

Beim Übergange einer Karbonsäure in eine Sulfonsäure oder Alkylschwefelsäure, also beim Ersatz der Karboxylgruppe (CO_2') durch die Gruppe (SO_3') oder (SO_4') wird ebenfalls die Wanderungsgeschwindigkeit erhöht[1]):

	Anion der		a'				a'	da
262.	Malonsäure	$^1/_2\, CH_2(CO_2)_2''$	62·2	249.	Methylendisulfonsäure	$CH_2(SO_3)_2''$	71·1	+ 8·9
176.	Benzoësäure	$C_6H_5.CO_2'$	31·2	212.	Benzolsulfonsäure	$C_6H_5.SO_3'$	34·3	+ 3·1
181.	Nitrobenzoësäure	$NO_2C_6H_4.CO_2'$	29·8	213.	Nitrobenzolsulfonsäure	$NO_2C_6H_4.SO_3'$	32·8	+ 3·0
147.	Essigsäure	$CH_3.CO_2'$	38·3	208.	Methylschwefelsäure	$CH_3.SO_4'$	(44·7)	+ (6·4)
153.	Propionsäure	$C_2H_5.CO_2'$	34·3	209.	Äthylschwefelsäure	$C_2H_5.SO_4'$	41·6	+ 7·3
159.	Buttersäure	$C_3H_7.CO_2'$	30·7	210.	Propylschwefelsäure	$C_3H_7.SO_4'$	36·1	+ 5·4
167.	Valeriansäure	$C_4H_9.CO_2'$	28·8	211.	Isobutylschwefelsäure	$C_4H_9.SO_4'$	32·3	+ 3·5

[1]) Vergl. Ostwald, Diese Zeitschr. 2, 851. Note.

Aus den Daten für die letzten beiden Substitutionsarten ist auch ersichtlich, dass der Übergang eines Amins in eine Alkylschwefelsäure oder Sulfonsäure (Ersatz von NH_3 durch SO_4' oder SO_3') verlangsamt.

Beim Übergange einer Karbonsäure in ein Cyanamid, also beim Ersatz eines Hydroxylsauerstoffatomes (O') durch die Gruppe $(CN)N'$, tritt eine geringe Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit ein:

Anion von		a'			a'	da
147. Essigsäure	$C_2H_3O\cdot O'$	38·3	120. Acetylcyanamid	$C_2H_3O\cdot(CN)N'$	37·3	— 1·0
176. Benzoësäure	$C_7H_5O\cdot O'$	31·2	123. Benzoylcyanamid	$C_7H_5O\cdot(CN)N'$	29·6	— 1·6

Beim Übergange eines Monokarbonsäureanions in das einwertig geladene Anion einer Dikarbonsäure, also bei Addition von $2O$ unter Austritt von $2H$, tritt eine mässige Beschleunigung ein:

		a'			a'	da
147. Essigsäure	$O_2HC_2\cdot H_2'$	38·3	206. Oxalsäure	$O_2HC_2\cdot O_2'$	(44)	+ (6)
153. Propionsäure	$O_2H_3C_3\cdot H_2'$	34·3	205. Malonsäure	$O_2H_3C_3\cdot O_2'$	(38)	+ (4)
167. Valeriansäure	$O_2H_7C_5\cdot H_2'$	28·8	204. Brenzweinsäure	$O_2H_7C_5\cdot O_2'$	(33)	+ (4)

Dagegen findet bei dem folgenden Ersatz von O_2 durch H_2 (resp. von NO_2 durch NH_2) keine Veränderung mehr statt:

		a'
181. *o*-Nitrobenzoësäure	$C_7H_4O_2\cdot NO_2'$	29·8
179. *o*-Amidobenzoësäure	$C_7H_4O_2\cdot NH_2'$	(29·8)

Beim Übergange eines primären Monamines in das einwertig geladene Kation eines primären Diamines, also beim Ersatz von H durch die Amidogruppe (resp. durch $NH_3\cdot OH$), tritt dagegen eine mässige Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit a ein. (Vergl. die Daten von S. 271.)

Die Wanderungsgeschwindigkeit wird in normaler Weise vermindert, wenn man in der Arsensäure 2 (OH)-Gruppen durch 2 (CH_3)-Gruppen ersetzt:

Anion der		a			a	da
139. Orthoarsensäure	$(OH)_2AsO_2'$	31·7	216. Kakodylsäure	$(CH_3)_2AsO_2'$	(23)	— (9)

Ersetzt man dagegen weiter die beiden O-Atome der Kakodylsäure durch noch 2 Methylgruppen, so tritt auffallender Weise trotz der weiteren Zunahme der Atomzahl eine erhebliche Beschleunigung ein. Das gleiche gilt für den Eintritt von $4CH_3$ an Stelle von $(OH)_2$ und O_2 in der Phosphorsäure und in der Arsensäure:

		a'			a'	da
216. Kakodylsäure[1]	$(CH_3)_2AsO_2'$	(23)	78. Tetramethylarsonium	$(CH_3)_2As(CH_3)_2$	38·0	+(15)
138. Orthophosphorsäure	$(OH)_2PO_2'$	33·5	70. Tetramethylphosphonium	$(CH_3)_2P(CH_3)_2$	39·6	+ 6·1
139. Orthoarsensäure	$(OH)_2AsO_2'$	31·7	78. Tetramethylarsonium	$(CH_3)_2As(CH_3)_2$	38·0	+ 6·3

Offenbar wird in den letzten drei Fällen durch den Atomzuwachs die Symmetrie vermehrt und daher konstitutive Beschleunigung (*da* positiv) anstatt additiver Verlangsamung (*da* negativ) hervorgerufen im Einklang mit unserem Befunde auf S. 254—257.

Beziehungen der Wanderungsgeschwindigkeit zu den Atomgewichten der Substituenten.

Durch das folgende Material lässt sich der Satz belegen:

„Substituiert man in einem beliebigen Ion ohne Änderung der Konstitution (Symmetrie) ein Element der Reihe nach durch verschiedene analoge Elemente, so haben die Werte *a* der Wanderungsgeschwindigkeit für die dadurch entstandenen analogen Ionen die umgekehrte Reihenfolge wie ihre zugehörigen Äquivalentgewichte."

Zumeist fällt also die Wanderungsgeschwindigkeit mit ansteigendem Atomgewicht (d. h. *da* ist negativ bei Eintritt eines „schwereren" Atomes). Nur die

Substitution von Schwefel für Sauerstoff macht von dieser Regel eine Ausnahme und bewirkt auffallender Weise in den bisher bekannten Fällen niemals eine Verzögerung, sondern eine oft recht erhebliche Beschleunigung des Ions (so dass das obige Substitutionsgesetz für analoge Elemente in diesem Falle[2]) zwar die Reihenfolge, aber nicht das Vorzeichen [den Sinn] der Reihenfolge analoger Ionen bestimmen dürfte).

Anion der:		a'			a'	da
238. Schwefelsäure	$^1/_2\, SO_3 \cdot O''$	73·5	243. Thioschwefelsäure	$^1/_2\, SO_3 \cdot S''$	(91)	+ (17)
147. Essigsäure	$C_2H_3O \cdot O'$	38·3	152. Thiacetsäure	$C_2H_3O \cdot S'$	42·7	+ 4·4
267. Diglykolsäure	$^1/_2\, C_4H_4O_4 \cdot O''$	56·2	268. Thiodiglykolsäure	$^1/_2\, C_4H_4O_4S''$	56·4	+ 0·2

---

[1]) Vielleicht ist aber auch der aus dem *Mg*-Salz abgeleitete Wert *a* für die sehr schwache Kakodylsäure zu niedrig. Vergl. S. 202—203.

[2]) Die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions einer Selen- und Tellur-Acetsäure wäre interessant, ist aber bisher nicht zugänglich.

Vielleicht liegen auch hier nur konstitutive Störungen vor. Jedenfalls verspricht ein weiteres systematischeres Studium der S-Verbindungen noch interessante Resultate.

Bei allen übrigen bisher beobachteten Substitutionen analoger Elemente hat stets das (sonst unveränderte) Ion mit höherem Äquivalentgewichte die kleinere Wanderungsgeschwindigkeit. Diese Thatsache hat bereits Walden an einigen Beispielen bemerkt[1]).

Anion der:		Äqu.-Gew.	a'	da
238. Schwefelsäure	$^1/_2 SO_4''$	$^{96}/_2$	73·5	— 3·9
239. Selensäure	$^1/_2 SeO_4''$	$^{143}/_2$	69·6	
240. Chromsäure	$^1/_2 CrO''_4$	$^{116}/_2$	78·1	— 8·3
241. Molybdänsäure	$^1/_2 MO''_4$	$^{160}/_2$	69·8	— 4.2
242. Wolframsäure	$^1/_2 WO''_4$	$^{248}/_2$	65·6	

Hierbei muss man aber die Hauptfamilie S, Se von der Nebenfamilie Cr, M, W getrennt halten.

Die Unterschiede und Übereinstimmungen, welche den elementaren Ionen zukommen, bleiben in den Verbindungen derselben nicht erhalten[2]). Während Chlor, Brom und Jod gleiche Geschwindigkeit haben, wandern die Ionen ClO_3'; BrO_3'; JO_3' in der angegebenen Reihenfolge langsamer; ebenso wandert JO_4' langsamer als ClO_4'

Anion der:		Äqu.-Gew.	a	da	
135. Perchlorsäure	ClO_4'	100	(68·8)	— (17·5)	
136. Perjodsäure	JO_4'	191	51·3		
125. Azimid	N_3'	42	60·3	— (16·1)	
141. (Trijod)[3])	J_3'	381	(44·2)		
131. Salpetersäure	NO_3'	62	65·1	— 6·1	
132. Chlorsäure	ClO_3'	84	59·0	— 8·5	
133. Bromsäure	BrO_3'	128	50·5	— 12·6	
134. Jodsäure	JO_3'	175	37·9		
30. β-Chloräthyltrimethylammonium	$ClC_5H_{13}N^{\cdot}$	123	37·3	— 1·1	[4])
31. β-Bromäthyltrimethylammonium	$BrC_5H_{13}N^{\cdot}$	167	36·2		[4])
148. Chloressigsäure	$ClC_2H_2O_2'$	94	37·3	— 1·1	[4])
151. Bromessigsäure	$BrC_2H_2O_2'$	138	36·2		[4])
177. *o*-Chlorbenzoësäure	$ClC_7H_4O_2'$	156	30·8	— 0·1	
178. *m*-Brombenzoësäure	$BrC_7H_4O_2'$	200	30·7		

		Äqu.-Gew.	a
137. Permangansäure	MnO_4'	119	56·9

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 546; **2**, 65.

[2]) Dieser Umstand könnte in der molekular-kinetischen Vorstellung dadurch seine „Erklärung" finden, dass z. B. die Atome Cl, Br, J als elementare Ionen eine andere Stellung und daher (bei verschiedener Gestalt) auch einen andern relativen Querschnitt, andere Symmetrie etc. zur Wanderungsrichtung oder eine andere Wasserhülle besitzen, wie in ihren Verbindungen.

[3]) Jod ist bekanntlich in vielen Fällen dem Stickstoff analog. Es sei hier nur an das Jodobenzol erinnert.

[4]) Wir haben hier ein gutes Beispiel dafür, dass da eine Funktion von a zu sein scheint.

Auch hier bewährt sich, wie überall bei richtiger Anwendung auf analoge Verbindungen, der Satz **Ostwalds**: „Die Natur der zusammensetzenden Elemente hat einen Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit, der indessen nur bei einfacher zusammengesetzten Ionen deutlich ist.“

Das gleiche zeigt sich an folgenden Beispielen:

		Äqu.-Gew.	a'	da
296. Chromicyan	$^1/_3 Cr(NC)_6'''$	$^{208}/_3$	98·1	
294. Ferricyan	$^1/_3 Fe(NC)_6'''$	$^{212}/_3$	89·6	— 8·5
295. Kobaltcyan	$^1/_3 Co(NC)_6'''$	$^{215}/_3$	88·8	— 0·8
298. Chromioxalsäure	$^1/_3 Cr(C_2O_4)_3'''$	$^{316}/_3$	(75·2)	
297. Ferrioxalsäure	$^1/_3 Fe(C_2O_4)_3'''$	$^{320}/_3$	(72·1)	— 3·1

Fe und *Co* bewirken bei sehr nahem Atomgewicht auch sehr nahe dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit.

Ni und *Pt* gehören nicht zusammen in dieselbe engere Familie, daher beschleunigt die Substitution von *Pt* für *Ni* trotz des bedeutend höheren Atomgewichts.

257. Nickelcyan	$^1/_2 Ni(NC)_4''$	$^{163}/_2$	(77·4)	
258. Platocyan	$^1/_2 Pt(NC)_4''$	$^{299}/_2$	(79·1)	+ (1·7)

Besonders systematisch und ausführlich kann die Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Äquivalentgewicht und die Abnahme der spezifischen Unterschiede da zwischen den einzelnen analogen Elementen mit zunehmender Atomzahl an folgenden analogen organischen Kationen gezeigt werden.

		Äqu.-Gew.	$a\cdot$	^1da
23. Tetramethylammonium	$C_4H_{12}N\cdot$	74	43·6	
70. Tetramethylphosphonium	$C_4H_{12}P\cdot$	91	39.6	— 4·0
78. Tetramethylarsonium	$C_4H_{12}As\cdot$	135	38·0	— 5·6
80. Tetramethylstibonium	$C_4H_{12}Sb\cdot$	180	32·0	— 11·6

		Äqu.-Gew.	$a\cdot$	^2da
49. Teträthylammonium	$C_8H_{20}N\cdot$	130	32·2	
71. Teträthylphosphonium	$C_8H_{20}P\cdot$	147	30·6	— 1·6
79. Teträthylarsonium	$C_8H_{20}As\cdot$	191	29·9	— 2·3
81. Teträthylstibonium	$C_8H_{20}Sb\cdot$	236	27·5	— 4·7

Hierher gehört auch:

		Äqu.-Gew.	a'	da
138. Orthophosphorsäure	H_2O_4P'	97	33·5	
139. Orthoarsensäure	H_2O_4As'	141	31·7	— 1·8
			$a\cdot$	
82. Trimethylsulfinium	$C_3H_9S\cdot$	77	47·6	
84. Trimethyltellurinium	$C_3H_9Te\cdot$	170	38·2	— 9·4
83. Triäthylsulfinium	$C_6H_{15}S\cdot$	119	35·6	
85. Triäthyltellurinium	$C_6H_{15}Te\cdot$	212	33·8	— 1·8

Es ist wohl kein Zufall, sondern eine Folge der Additivität, dass bei den obigen Ammoniumtypen für gleiche Substitutionen die Werte ^1da der Methylreihe denen der Äthylreihe ^2da proportional sind.

Der Einfluss $(f'[m; A]) = da$ der einzelnen Elemente verschwindet in komplizierteren Ionen, doch ist die Anzahl der Atome, bei welcher dieser spezifische Einfluss der Komponenten verschwindet, bei den obigen Kationen (30 Atome im obigen Beispiele) viel grösser, als sie Ostwald bei seinen Anionen (12 Atome) fand[1]).

Bei den nicht analogen Ionen verschiedener Typen schwankt übrigens die Wanderungsgeschwindigkeit bei der gleichen wenn auch grossen Anzahl von Atomen noch innerhalb sehr weiter Grenzen, z. B.:

		Zahl der Atome:	Äqu.-Gew.	a	Diff.
28. Neurin	$C_5H_{12}N\cdot$	18	86	41·8	— 15·2
171. Succinursäure	$C_5H_7N_2O_4'$	18	159	26·6	
49. Teträthylammonium	$C_8H_{20}N\cdot$	29	130	32·2	— 7·9
196. Phtalanilsäure	$C_{14}H_{10}NO_3'$	28	240	24·3	

Man darf also das Ostwaldsche Verfahren[2]) zur Interpolierung der Wanderungsgeschwindigkeit eines Ions allein aus der Zahl seiner Atome nur, wie der Autor, innerhalb derselben Ionengruppe, nicht aber zwischen Ionen von verschiedenem Typus anwenden (vgl. dagegen S. 273—275), (also auch nicht, wie es z. B. Walker gethan hat, annehmen, dass ein organisches Kation dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit besitzt, wie ein Anion mit derselben Anzahl von Atomen, auch wenn diese Anzahl grösser als 12 ist. Wie wir aus Figur 3 ersehen, findet dieses Zusammenfallen der Werte für Anionen und Kationen erst von circa 30 bis 40 Atomen an statt).

Umstehende Kurventafeln geben diese Beziehungen recht anschaulich wieder. In Figur 2 ist als Ordinate die Wanderungsgeschwindigkeit a der obigen 12 Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, Stibonium-, Sulfinium- und Tellurinium-Ionen aufgetragen, als Abscisse die Zahl der Atome im Kation verzeichnet. Sehr deutlich ist zunächst daraus die Konvergenz der verschiedenen Kurven mit zunehmender Atomzahl nach einem gemeinsamen Minimum hin erkennbar, ebenso, dass das Zusammenfallen der Kurven, also das Verschwin-

---

[1]) Diese Zeitschr. 2, 851.

[2]) Ostwald, Diese Ztschr. 2, 851; 3, 172; Lehrbuch (2. Aufl.) II, 693; Hand- und Hilfsbuch 277.

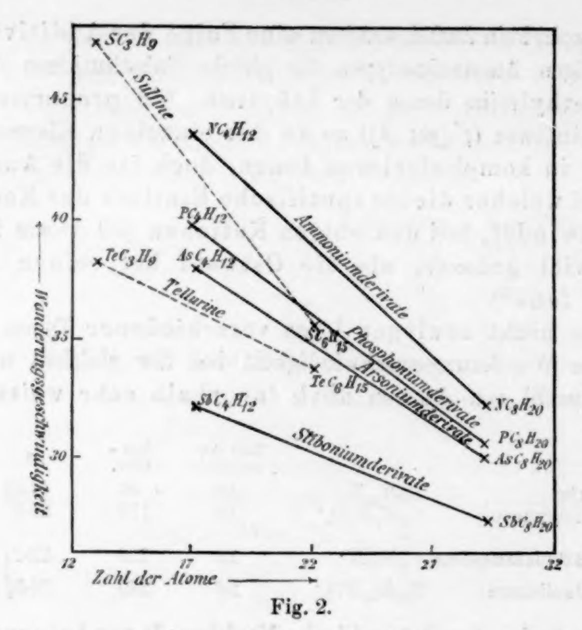


Fig. 2.

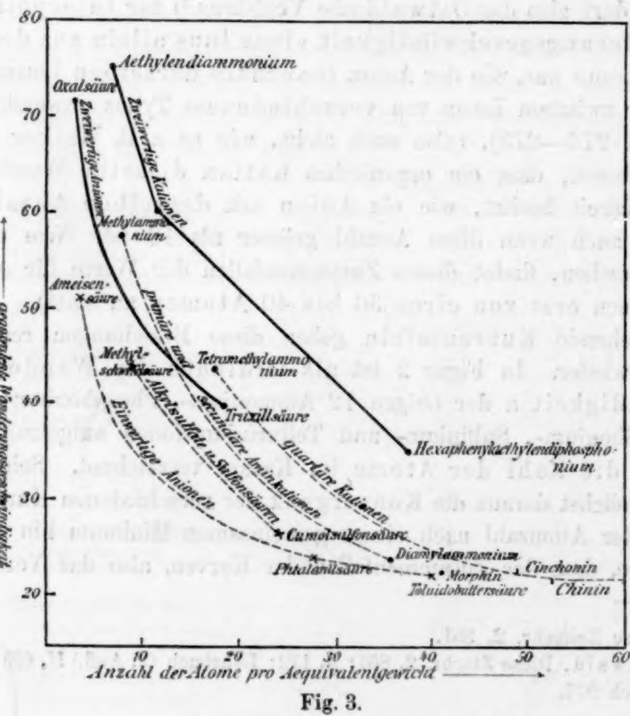


Fig. 3.

Beziehungen der verschiedenen Ionengruppen zu einander.

den spezifischer Unterschiede zwischen *Te*- und *S*-Derivaten, bereits bei einer bedeutend kleineren Atomzahl (24) resp. bei einem erheblich höheren Werte der Wanderungsgeschwindigkeit auftritt, als bei den *N*-, *P*-, *As*- und *Sb*-Derivaten, die erst bei ungefähr 40 Atomen und bei einer Wanderungsgeschwindigkeit von ungefähr 23 Einheiten zusammentreffen würden. In der That wandern auch sehr hochmolekulare Phosphonium- und Ammoniumbasen sehr nahe gleich schnell[1]).

Die gleiche asymptotische Konvergenz der Werte a für die Wanderungsgeschwindigkeit mit zunehmender Zahl der Atome nach einem gemeinsamen Minimum hin ist auch aus der folgenden Kurventafel 3 ersichtlich, welche in derselben Weise die mittleren Werte a mit steigender Atomzahl für die verschiedenen Ionenarten in Kurvenzügen darstellt und auch zu gelegentlicher näherungsweiser Interpolation der Werte von a für organische Ionen verwertet werden kann. Natürlich wurden nur möglichst analoge Verbindungen zur Aufstellung der Kurven benutzt. Wie man sieht, ist die erste Bedingung der Additivität, dass dieselbe Veränderung (z. B. Ersatz von CO_2 durch NH_3 wie auf S. 274) zweier verschiedener Ionen die Reihenfolge der Wanderungsgeschwindigkeiten dieser beiden Ionen nicht ändert, im allgemeinen recht gut erfüllt, denn die analogen Kurven (z. B. für einwertige Karbonsäuren und Amine) konvergieren wohl alle nach einem Minimum hin, scheinen sich aber vorher nicht zu schneiden.

Einfluss der Polymerie und der elektrischen Isomerie auf die Wanderungsgeschwindigkeit.

Nach dem Vorangegangenen ist es nicht befremdlich, dass polymere Ionen bei gleicher Wertigkeit (Ladung) trotz gleicher prozentischer Zusammensetzung verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit haben.

Ein solcher Fall ist z. B.:

			a	da
128.	Jod	J'	72	—(28)
141.	Trijod	J_3'	(44)	

Bei Polymeren nimmt also auch mit zunehmender Atomzahl resp. Molekulargrösse die Wanderungsgeschwindigkeit ab. (Interessant ist die sehr wahrscheinliche[2]) Thatsache, dass hier also das Jod in zwei „allotropen" Ionenformen J' und J_3' vorkommt. Ebenso kann man wohl

[1]) Vergl. S. 230—231. 267.

[2]) Le Blanc und A. A. Noyes, Diese Zeitschr. 4, 402.

das vielleicht analoge Anion N_3' der Stickstoffwasserstoffsäure (124) als eine allotrope Form des Stickstoffs auffassen.)

Natürlich werden erst recht Verschiedenheiten der molekularen Wanderungsgeschwindigkeit eintreten, wenn die polymeren Ionen zugleich auch verschiedene Wertigkeit besitzen, z. B.:

	Anion der			Diff.
270.	Acetylendikarbonsäure	C_4O_4''	$2a' = 118{\cdot}2$	+ (410)
310.	Mellithsäure	$C_{12}O_{12}''''''$	$6a' = (528)$	

Trotzdem bei diesem Beispiel also die Molekulargrösse des Ions in demselben Verhältnis (1 : 3) wächst, wie die Zahl der Ladungen, hat das mehrwertige Ion die sehr erheblich grössere Geschwindigkeit.

Interessant sind auch die von Ostwald[1]) zusammengestellten Fälle von „elektrischer Isomerie", wie sie nach Faradays Gesetz z. B. bei den Cupro- und Cupri-Salzen oder bei Ferri- und Ferro-Salzen, bei Manganaten und Permanganaten besteht: Die Ionenbeweglichkeit wurde bisher nur an den folgenden elektrisch isomeren Anionen gemessen, die sich bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Molekulargrösse nur durch die Anzahl der elektrischen Ladungen (Coulomb) pro Ion unterscheiden:

				Diff.
294.	Ferricyan	$Fe(CN)_6'''$	$3a = 268{\cdot}8$	+ 92·4
306.	Ferrocyan	$Fe(CN)_6''''$	$4a = 361{\cdot}2$	

Auch hier hat bei gleicher Atom-Zahl und Art das mehrwertige Ion aus naheliegenden Gründen die grössere Beweglichkeit und zwar verhalten sich hier die Geschwindigkeiten wie die Anzahl der Ladungen.

Schluss.

Zum Schluss seien die wesentlichsten (zum Teil nicht neuen) Resultate dieser Arbeit zusammengestellt, die übrigens nur als erste Versuche einer Stöchiometrie der Wanderungsgeschwindigkeit bezeichnet werden können. Doch verspricht ein systematisches Studium besonders auch der anorganischen komplexen Salze hier noch reiche Ausbeute.

I.

Der Grenzwert μ_∞ beliebiger Elektrolyte von beliebiger Wertigkeit lässt sich nach Ostwalds Valenzregel aus der bei beliebiger (nicht zu geringer) Verdünnung v gemessenen äquivalenten Leitfähigkeit μ_v berechnen, wenn diese Elektrolyte die sehr stark positiven oder nega-

[1]) Lehrbuch (2. Aufl.) II, 587 ff.

tiven Ionen $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, Cl', NO_3' etc. enthalten. Es wurden so aus circa 150 älteren und ebensovielen eigenen Messungen der äquivalenten Leitfähigkeit μ_v für circa 300 Salze die äquivalenten Grenzwerte μ_∞ bei 25°0 bestimmt.

a. Abweichungen von Ostwalds Valenzregel und dem Gesetze von Kohlrausch resultieren aus Zersetzungserscheinungen oder ungleicher Dissociation. Letztere tritt häufig bei Elektrolyten ein, welche nur mehrwertige Ionen enthalten, und wurde besonders an den Magnesiumsalzen studiert. Es wurde festgestellt, dass diese Salze mit ihrem unvollständigen und ungleichen Dissociationsgrade in der Mitte zwischen den starken und den schwachen Elektrolyten stehen. Es konnte daher auch ein Parallelismus der Dissociation zwischen den sauren Natriumsalzen zweiwertiger organischer Säuren und ihren neutralen Magnesiumsalzen an den Leitfähigkeits- und Inversions-Werten konstatiert werden.

b. Die störenden Einflüsse der Hydrolyse auf die Leitfähigkeit konnten in gewissen Fällen durch Zusatz eines nichtleitenden Produktes der Hydrolyse zum Verschwinden gebracht werden.

II.

Aus den oben gefundenen äquivalenten Grenzwerten μ_∞ von circa 300 Salzen wurden nach dem Gesetze von Kohlrausch mit Hilfe der von Loeb und Nernst bei sehr grosser Verdünnung bestimmten Überführungszahl des Silbers die Werte a der äquivalenten Wanderungsgeschwindigkeit (Beweglichkeit) für circa 300 ein- und mehrwertige Ionen bei 25°0 berechnet.

III.

Der stöchiometrische Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeit a ergab folgende Resultate (von denen sich einige schon in den Arbeiten von Ostwald und Walden finden):

A. Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Funktion des Atomgewichtes und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben. Dabei gilt die Regel, dass namhafte Unterschiede nur bei den ersten zwei oder drei Gliedern vorhanden sind; verwandte Elemente, deren Atomgewichte mehr als 35 betragen, wandern annähernd gleich schnell. Der bekannte Parallelismus mit der inneren Reibung bestätigt sich hier.

B. Für zusammengesetzte Ionen ergab sich folgendes:

a. **Die Wanderungsgeschwindigkeit ist eine deutlich additive Eigenschaft,** denn:

1. Isomere Ionen wandern gleich schnell (wenn sie einander analog[1]) sind).

2. Die gleiche Änderung in der Zusammensetzung analoger Ionen ruft stets eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit a in demselben Sinne bei verschiedenen Ionen hervor, deren Betrag da aber nicht mit abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit a konstant bleibt, sondern kleiner wird: „konvergente Additivität".

Daher strebt die Wanderungsgeschwindigkeit sehr komplizierter Ionen mit zunehmender Atomzahl einem gemeinsamen Grenzwerte zu, der für einwertige Anionen und Kationen ungefähr bei 17 bis 20 reziproken Siemens-Einheiten liegt.

Die jedenfalls komplizierte Form dieser konvergent-additiven Funktion konnte nicht ermittelt werden, doch kann man wenigstens qualitativ die Reihenfolge analoger Veränderungen bestimmen.

In analogen Reihen von Anionen und Kationen gleicher Wertigkeit verlangsamt:

die Addition von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom,
der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, sowie durch die Methyl-, die Amido- oder die Nitro-Gruppe,
der Ersatz von Stickstoff durch Phosphor, Arsen, Antimon in der angegebenen Reihenfolge,
der Ersatz von Schwefel durch Selen oder Tellur,
der Ersatz von NH_3 durch H_2O,
der Ersatz von $(CN)_6$ durch $(C_2O_4)_3$,
der Übergang der Amine in Karbonsäuren, in Alkylschwefelsäuren und in Sulfonsäuren,
der Übergang der Alkylschwefelsäuren und Sulfonsäuren in Karbonsäuren,
der Übergang einer Karbonsäure in ein Cyanamid,
der Übergang einer Dikarbonsäure in eine Monokarbonsäure,
der Übergang eines Monamins in ein Diamin, etc.

Substituiert man ein Element der Reihe nach durch verschiedene analoge Elemente, so haben die Geschwindigkeiten der

---

[1]) In diesem Sinne „analog" sind im allgemeinen die meisten bisher untersuchten organischen Anionen, dagegen von organischen Kationen nur solche von gleichem Substitutionsgrade resp. von gleicher Symmetrie zum Stickstoff.

so entstandenen analogen Ionen die umgekehrte Reihenfolge, wie die zugehörigen Äquivalentgewichte.

Dagegen beschleunigt der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel. Die Natur der zusammensetzenden Elemente hat einen (additiven) Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit, der zwar oft nur bei einfacher zusammengesetzten Ionen deutlich ist (Ostwald), oft aber selbst bei 30 bis 40 Atomen noch recht merklich bleibt.

Im allgemeinen wandern zusammengesetztere Ionen meist langsamer, als einfachere. Daher wandert auch das polymere Ion langsamer, als das einfache.

b. Doch lagern sich (und dies ist das wesentlich neue Ergebnis der vorliegenden Arbeit) über das additive Schema oft recht erhebliche **konstitutive Einflüsse,** denn:

1. Metamere Ionen wandern sehr oft nicht gleich schnell infolge konstitutiver Verschiedenheiten und zwar wächst im allgemeinen die Wanderungsgeschwindigkeit bei den organischen Kationen trotz gleicher Zusammensetzung mit steigender Symmetrie speziell mit steigender Anzahl der *C-N*-Bindungen.

Bei metameren organischen Anionen sind bisher nur einige sehr geringe Unterschiede zur Beobachtung gelangt, und zwar scheinen solche auch bei Sauerstoffmetamerieen vorzukommen.

Es wurde ein Vergleich mit anderen additiven Eigenschaften von konstitutiver Färbung versucht.

2. Es wird daher die Additivität häufig und besonders bei Kationen gestört durch die entgegengesetzten Einflüsse einer solchen Konstitutionsverschiedenheit z. B. einer Symmetrieveränderung oder eines Wechsels in der Anzahl der *C-N*-Bindungen oder eines Sauerstoff- oder Schwefel-Eintrittes.

Es kann diese konstitutive Verschiebung nicht nur eine sonstige additive Änderung (z. B. Abnahme der Geschwindigkeit durch CH_2-Zuwachs) aufheben, sondern den Sinn der letzteren sogar durch Überkompensation direkt umkehren und z. B. eine Beschleunigung bei Substitutionen etc. bewirken, wo gewöhnlich bei gleichbleibender Konstitution (gleicher Anzahl der *C-N*-Bindungen etc.) eine Verlangsamung eintritt.

Den Schluss mögen einige Bemerkungen Ostwalds[1]) bilden die

[1]) Lehrb. (2. Aufl.) I, 345. Auch Landolt und Jahn, Diese Ztschr. **10**, 311.

auch für die Entwickelung des in dieser Arbeit behandelten Gebietes sehr zutreffend sind:

„Einen ähnlichen Gang hat die Stöchiometrie zahlreicher anderer Eigenschaften genommen. Zunächst erkennt man dieselbe als additiv d. h. als eine, die sich summatorisch aus den Werten zusammensetzt, welche den Bestandteilen zukommen . . . . . In den meisten Fällen findet man dann bei genauerer Untersuchung, dass dieses additive Schema sich nur annähernd durchführen lässt, es werden Abweichungen beobachtet . . . . Erst allmählich bricht sich dann die Erkenntnis Bahn, dass die Abweichungen ihrerseits wieder gesetzmässiger Natur sein müssen. Da sie nicht mehr durch die Zahl und Art der Atome allein bestimmt werden, sondern durch deren Beziehungen zu einander, so bieten sie eine Handhabe dar, letztere an das Licht zu ziehen."

Nachtrag.

Während die vorstehende und die nachfolgende Abhandlung bereits bei der hiesigen philosophischen Fakultät eingereicht waren, ist eine Arbeit von F. Kohlrausch[1]) erschienen, welche eine Neuberechnung über die Geschwindigkeit der bekanntesten Ionen enthält. In den meisten Punkten kann ich mich nach den voranstehenden Befunden den Ausführungen von Herrn F. Kohlrausch anschliessen.

Zum Vergleiche habe ich hier die oben gegebenen Werte a der Ionenbeweglichkeit (Tab. III) mittels[2]) der Gleichung $a_{18^0} = a_{25^0} \cdot (1 - 7 \cdot 0.019)$ auf die Temperatur 18° reduziert und neben den Werten u_0 und v_0 von Kohlrausch (l. c. S. 408) verzeichnet:

	u_0	$a\cdot_{18^0}$
K	60	61
$Na\cdot$	41	43
$Li\cdot$	33	35
$NH\cdot_4$	60	61
$Ag\cdot$	52	51
$H\cdot$	290	293

[1]) Wied. Ann. **50**, 385.

[2]) Für die Ionen $H\cdot$ und HO' wurden die Temperaturkoëffizienten nach Loeb und Nernst (Diese Zeitschr. **2**, 963) benutzt.

	v_0	a'_{18^0}
Cl'	63	61
J'	63	63
NO_3'	58	57
ClO_3'	52	51
CHO_2'	44	45
$C_2H_3O_2'$	33	33
$C_3H_5O_2'$	30	30
$C_6H_{11}O_2'$	24	24
$C_9O_3SH_{11}'$	(21)	24
ClO_4'	54	(60)
HO'	165	(149)

In Anbetracht der zwar ähnlichen, aber doch etwas verschiedenen Rechnungsmethoden ist die Übereinstimmung der beiden Vertikalreihen eine recht befriedigende (mit Ausnahme der letzten 3 eingeklammerten Werte, gegen die sich aber auch gewisse Bedenken geltend machen lassen. Vergl. wegen $C_9O_3SH_{11}'$ die Bemerkung über Ag-Salze auf S. 202—204 und 235 dieser Arbeit und F. Kohlrausch l. c. S. 405 Fussnote, wegen ClO_4' S. 217 meiner Abhandlung, wegen HO' Nachtragsnote der nachstehenden Arbeit S. 293).

Ferner habe ich aus den von mir berechneten äquivalenten Beweglichkeitswerten a_{25^0} nach der Gleichung $\mu_{\infty 18^0} = (a'_{25^0} + a'_{25^0}) \cdot (1 - 7 \cdot 0.023)$ die Grenzwerte $\mu_{\infty 18^0}$ der äquivalenten Leitfähigkeit für mehrwertige Salze berechnet und mit den entsprechenden Werten λ_∞ von Kohlrausch (l. c. S. 406) zusammengestellt:

	λ_∞	μ_∞
$^1/_2 BaCl_2$	115	113
$^1/_2 CaCl_2$	111	111
$^1/_2 ZnCl_2$	104	104
$^1/_2 Ba(NO_3)_2$	112	108
$^1/_2 MgSO_4$	108	111
$^1/_2 ZnSO_4$	108	108
$^1/_2 CuSO_4$	112	112
$^1/_2 Li_2SO_4$	98	95
$^1/_2 Na_2SO_4$	107	103
$^1/_2 K_2SO_4$	127	121

Auch hier dürfte die Übereinstimmung noch ziemlich genügen mit Ausnahme der beiden letzten Alkalisulfate. Vielleicht ist der von mir benutzte Wert $a'_{25^0} = 74$ für das Schwefelsäureanion $^1/_2 SO_4''$ noch um 3 bis 4 Einheiten zu niedrig. Die Differenz zwischen meinen Werten μ_∞ und den Werten λ_∞ von Kohlrausch würde alsdann nach Anbringung einer solchen Korrektion auf die Sulfate der Vitriolmetalle

Cu, *Zn*, *Mg* übergehen, was nach dem auf S. 203 und 241 Gesagten zu erwarten war. Ich habe dort bereits die Unsicherheit in der Bestimmung oder Extrapolierung des Grenzwertes und der Ionenbeweglichkeit mehrwertiger Salze betont und diskutiert, die auch von Kohlrausch neuerdings wieder hervorgehoben wird.

Auch bei meinen Berechnungen habe ich ebenso wie Herr Kohlrausch (l. c. S. 391) Überführungsbestimmungen besonders mehrwertiger Salze in sehr verdünnten Lösungen stark vermisst; ich möchte aber ausdrücklich bemerken, dass solche Bestimmungen in Zukunft vielleicht die numerischen Beweglichkeitswerte a meiner vorliegenden Abhandlung zwar in verschiedenen Gruppen etwas gegeneinander verschieben können, die allgemeinen stöchiometrischen Ergebnisse derselben aber kaum verändern dürften (vergl. S. 207). Bis aber solche umfassende Überführungsbestimmungen in sehr verdünnter Lösung mit bestätigendem Resultate ausgeführt sind, kann man den Satz:

„dass die additiven Beweglichkeitskonstanten a der Leitfähigkeitsgrenzwerte μ_∞ wirklich in allen Fällen den Überführungsgrenzwerten n der zugehörigen Ionen proportional sind"

besonders bei mehrwertigen Elektrolyten vorläufig nur als ein Grenzgesetz betrachten, wie auch Kohlrausch mehrfach betont hat, trotz der meist genügenden Übereinstimmung der bisher geprüften Fälle. Daher können die von mir berechneten Ionenbeweglichkeiten a („Wanderungsgeschwindigkeiten") aus Tabelle III zwar zur Berechnung von beliebigen Leitfähigkeitswerten μ_∞ und μ_v nach Gleichung (3^a) und (5^a) dienen, zur Berechnung von Überführungszahlen n namentlich mehrwertiger Salze bei endlicher Verdünnung nach Gleichung (2^c) wird man aber die Konstanten a aus Tabelle III vorläufig nur selten und mit grosser Vorsicht verwenden können. Vergl. S. 199—204, 239—241.

Leipzig, Physik.-chemisches Laboratorium.

Über die Affinitätsgrössen der Basen.

Von

G. Bredig.

Inhalt: Die Affinitätskonstanten. — Über die Hydroxyldissociation der basischen Salze. — Über Teilungsgleichgewichte als Mass der Affinität. — Schluss.

Einleitung.

Die Affinitätsgrössen der Basen sind bereits öfters der Gegenstand der Untersuchung gewesen. Man kann die angewandten Bestimmungsmethoden einteilen in dynamische, statische und elektrische.

Die dynamischen Methoden d. h. die Messung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit wandte zuerst Warder[1]) an, welcher die Gültigkeit des Guldberg-Waageschen Massengesetzes bei der Verseifung von Essigester durch Natron zeigte. Reicher[2]) dehnte diese Versuche auch auf Alkalien und alkalische Erden, Ostwald[3]) auf eine grössere Reihe auch organischer Basen aus. Eine weitere dynamische, noch verbesserungsfähige Methode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit stärkerer Basen habe ich in Gemeinschaft mit meinem hochverehrten Lehrer W. Will[4]) in der Katalyse von Hyoscyamin zu Atropin vorgeschlagen.

Von statischen Methoden haben die Versuche von Berthelot[5]) und Menschutkin[6]) nur qualitativen Wert. Sie beruhen auf der Bestimmung des Teilungsverhältnisses einer Säure zwischen zwei um dieselbe konkurrierenden Basen. Nach diesem Prinzipe sind die schönen Versuche von Walker[7]) über Hydrolyse der Salze schwacher Basen angestellt, welcher als Vergleichsbase die als Lösungsmittel konstante Menge des Wassers anwendet, welches die verschiedenen zu messenden schwachen Basen in umgekehrter Reihenfolge ihrer Stärke aus ihren Salzen „verdrängt" d. h. hydrolytisch spaltet. Auf dem Teilungsprinzip

---

[1]) Amer. chem. Journ. **3**, 5. [2]) Lieb. Ann. **228**, 257.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. **35**, 112.

[4]) Ber. **21**, 2777.

[5]) Ann. chim. phys. **6**, 442.

[6]) Compt. rend. **96**, 256. 348. 381.

[7]) Diese Zeitschr. **4**, 319.

sollten auch die Versuche von Lellmann[1]) und seinen Schülern beruhen, es ist aber einzuwenden, dass die Hydrolyse seiner Vergleichsalze, die er selbst nachweist[2]), einen sehr bedenklichen Einfluss auf seine Resultate ausüben kann, der sich auch aus der sehr starken Veränderlichkeit seiner Konstanten für Basen, die stärker als Ammoniak sind, und bei relativ zum Buttergelb abnehmender Salzmenge auch bei schwachen Basen im vorauszusehenden Sinne zeigt und der überhaupt nur mit Hilfe der Ionentheorie der Rechnung zugänglich ist. Wir werden auf Herrn Lellmanns Versuche später zurückkommen.

Sv. Arrhenius, W. Ostwald und ihre Schüler haben nachgewiesen, dass unter denselben Umständen der Quotient aus der Leitfähigkeit μ_v eines Elektrolyten und ihrem Grenzwerte μ_∞ der Reaktionsfähigkeit desselben proportional ist. Es ist so ein Mass für die Reaktionsfähigkeit gefunden, das im allgemeinen viel genauer und schneller messbar ist, als jedes andere. Es würde zu weit führen, auch nur in den flüchtigsten Umrissen das in seiner Mannigfaltigkeit und Ausdehnung wohl einzig dastehende Gebiet aller Erscheinungen zu skizzieren, welches durch diese Thatsache und den Ausbau der Dissociationstheorie überhaupt klargelegt worden ist; es braucht wohl nur daran erinnert zu werden, wie scheinbar ganz heterogene Dinge wie z. B. Dampfdruck, Katalyse, Löslichkeit, Verseifung, osmotischer Druck, Farbe, elektromotorische Kraft, Reaktionswärme, Diffusion, Teilungskoëffizienten, optisches Drehvermögen, Gefrierpunkt, spezifisches Volumen, Refraktionsvermögen etc.[3]) mit der Leitfähigkeit und untereinander in einen empirischen und theoretischen Zusammenhang gebracht werden konnten. Auch für die Basen hat Ostwald[4]) den Parallelismus resp. die Proportionalität zwischen Verseifungsfähigkeit und relativer elektrischer Leitfähigkeit nachgewiesen in einer Zeit, als die elektrolytische Dissociationstheorie eben erst aufgetreten war, und dieser Parallelismus resp. die Proportionalität zwischen $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ und der (störungsfreien) Reaktionsgeschwindigkeit hat sich bisher überall bestätigt, wo eine sachgemässe Prüfung vorgenommen wurde. „Was vorher keine empirische Formel a posteriori leisten konnte, das wird jetzt stets durch die theoretische Formel a priori geleistet[5]).“ So konnte Ostwald unter vielem anderen auch die Ver-

---

[1]) Lellmann und Gross, Lieb. Ann. **260**. 262. — Lellmann und Görtz, ibid. **274**, 121. [2]) Lieb. Ann. **263**, 286–299.

[3]) Vergl. Diese Zeitschr. sowie Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.). — Nernst, Theoretische Chemie.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie **35**, 112.

[5]) Vergl. Planck, Diese Zeitschr. **8**, 655.

dünnungsfunktion des Verhältnisses $\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = m$ aus dieser Theorie thermodynamisch ableiten und durch eine einzige Konstante k ausdrücken, welche gleichzeitig nach dem oben Gesagten auch bestimmend für die Affinitätswirkungen des zugehörigen Elektrolyten ist, also seine wahre „Affinitätsgrösse" darstellt.

Bis jetzt ist diese Verdünnungsfunktion der Leitfähigkeit bereits an mehreren Hunderten von Säuren nachgewiesen worden und hat für binäre Dissociation die Form:

$$\frac{m^2}{v(1-m)} = k. \tag{9}$$

Wo v die Verdünnung des in Wasser gelösten Körpers in Litern pro g-Molekulargewicht und

m den „Dissociationsgrad" bedeutet, wobei $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$,

μ_v die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v und

μ_∞ der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit ist.

Um die „Affinitätskonstante" k zu bestimmen, bedürfen wir also der Kenntnis von v, μ_v und μ_∞.

Bestimmung von μ_v: Bereits im Jahre 1886 hat W. Ostwald[1]) die Leitfähigkeit μ_v einer Anzahl von Basen gemessen, damals aber seine Resultate noch nach einer empirischen und noch nicht nach der erst später von ihm abgeleiteten thermodynamischen Formel berechnet. Ausserdem war das Rigaer Wasser, das zur Messung gelangte, noch etwas NH_3-haltig, so dass ich es für angemessen hielt, nicht nur die mir bei der vorangehenden Arbeit in die Hände kommenden anderen Basen zu messen, sondern auch die älteren Messungen Ostwalds der Vergleichbarkeit wegen mit dem hiesigen sehr reinen und besonders völlig NH_3-freien Wasser zu wiederholen. Das Resultat ist zumeist ein ziemlich übereinstimmendes, die Daten Ostwalds geben sogar zuweilen eine noch bessere Übereinstimmung mit der Verdünnungsformel, als die meinigen.

Die Messungsmethode hatte die bekannte Form mit Telephon und Wechselstrom. Die Temperatur war 25° C. Um den Einfluss der Kohlensäure der Luft auszuschliessen, wurden die nachher sofort gemessenen Basen frisch über Kalihydrat direkt in das sehr reine Lösungswasser hineindestilliert (sämtliche Glasgefässe wurden vor der Berührung mit der Base durch Wasserdampf vom löslichen Alkali gereinigt), wel-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **33**, 352.

ches am besten durch Einleiten eines kräftigen CO_2-freien Luftstromes von CO_2 gereinigt war.

Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers betrug so zumeist 1 bis 2×10^{-6} in den üblichen Einheiten[1]). Es erwies sich als zweckmässig, bei den Basen eine Korrektion wegen dieser Leitfähigkeit des Wassers überhaupt nicht anzubringen, da eine solche in konzentrierten Lösungen ohnehin verschwindend klein ist, in sehr verdünnten Lösungen aber die übrigen Fehler nur vergrössert. Es wurde auch die Messung wegen des CO_2-Gehaltes der Luft möglichst schnell ausgeführt. Trotzdem war der Einfluss der Kohlensäure immerhin in sehr verdünnten Lösungen merklich, so dass zur Berechnung der Konstanten k höhere Verdünnungen als 256 lit. häufig nicht mehr anwendbar waren, wenn auch in einigen Fällen noch bei 1024 lit. ganz brauchbare Zahlen erhalten wurden. Es sind daher in dieser Arbeit nur die Messungen bis $v = 256$ lit. angegeben; auch Kohlrausch beobachtete an den starken Basen ein Umkehren der Werte in derselben Gegend, das zweifellos sekundärer Natur ist. Die Versuchsfehler sind daher zuweilen etwas grösser als bei den bisherigen Messungen an den Säuren, überschreiten aber wohl selten die Grenze von 1⁰/₀.

Die molekulare Verdünnung v wurde durch Titrieren mit $\frac{1}{32}$-normaler Salzsäure und Methylorange[2]) auf ungefähr 2 bis 3 pro mille genau bestimmt (wobei man aber bei sehr flüchtigen Basen die Pipetten nicht ausblasen darf)[3]). Der Titre der Salzsäure war gegen $\frac{1}{32}$-Alkali und eine gewogene Menge Bernsteinsäure mit Phenolphthaleïn und ausserdem noch gegen $\frac{1}{32}$-Silberlösung und eine gewogene Menge Chlornatrium mit Rhodanammonium und Eisenalaun übereinstimmend festgestellt worden. Die Basen resp. ihre Salze wurden zumeist durch Analyse und eventuell durch Siedepunktsbestimmung auf ihre Reinheit geprüft.

Der Grenzwert μ_∞ setzt sich bekanntlich nach dem Gesetze von Kohlrausch durch Summierung zusammen aus der Wanderungsgeschwindigkeit $a^{\cdot}$ des Kations und derjenigen a' des Anions Hydroxyl (OH). Die Werte $a^{\cdot}$ für die Kationen sind in der vorangehenden Arbeit zumeist aus der Leitfähigkeit der Chlorhydride gefunden worden (S. 228—231, 235—236) oder konnten in einigen Fällen aus den Werten $a^{\cdot}$ nahestehender Kationen interpoliert werden.

---

[1]) Vergl. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch S. 279.

[2]) Rosolsäure, die Ostwald früher anwandte, giebt viel weniger scharfe Umschläge und ist bei schwächeren Basen in verdünnter Lösung überhaupt nicht brauchbar.

[3]) Vergl. Doyer, Diese Zeitschr. 6, 483.

Für die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit a'_{OH} des Anions Hydroxyl benütze ich folgende gemessene Grenzwerte μ_∞ der Alkalien:

	$\mu_{\infty\,KOH} = 233$	$\mu_{\infty\,NaOH} = 217$	nach Ostwald (Journ. f. prakt. Chem. **33.** 355),
	$\mu_{\infty\,KOH} = 243$	$\mu_{\infty\,NaOH} = 214$	nach Kohlrausch (Wied. Ann. **26.** 196. 197),
Mittel:	$a'_{OH} + a^{\cdot}_{K} = 238$	$a'_{OH} + a^{\cdot}_{Na} = 216$	
	$a^{\cdot}_{K} = 71$	$a^{\cdot}_{Na} = 49$	nach Ostwald: Lehrb. II. 675, vergl. auch S. 226 der vorang. Abhandl.
folglich	$a'_{HO} = 167$	$a'_{OH} = 167$	

Wir erhalten also nach dem Gesetze von Kohlrausch[1]) im Mittel $a'_{OH} = \mu_\infty - a^{\cdot} = 167$. Zu diesem Werte a'_{OH} braucht man nur noch für das betreffende Kation den Wert $a^{\cdot}$ aus Tabelle III der vorangehenden Arbeit zu addieren, um den Grenzwert μ_∞ für die zugehörige Base zu erhalten. Derselbe liegt ungefähr bei 200 Quecksilbereinheiten und dürfte nur auf einige Prozente unsicher sein; auch würde ein solcher Fehler alle Basen in ziemlich gleichem Masse treffen und dadurch für die allgemeinen Resultate unschädlich werden[2]).

Da die Affinitätsgrösse k ziemlich empfindlich gegen Versuchsfehler ist, so wird man die zulässige Abweichung vom Mittel ebenfalls etwas höher setzen müssen als bei den Säuren. Die Konstanz der Werte k ist aber zumeist eine genügende, um allgemeine Vergleiche anstellen zu lassen, so dass die elektrische Methode für mittelstarke Basen bisher von keiner andern an Genauigkeit übertroffen wird.

Die Affinitätskonstanten.

In den nachstehenden Tabellen steht unter

v die Verdünnung des g-Molekulargewichtes in Litern.

---

[1]) Vergl. Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 172; Lehrbuch (2. Aufl.) II, 692.

[2]) **Nachtrag**: F. Kohlrausch giebt in seiner soeben nach Abschluss dieser Abhandlung erschienenen Neuberechnung (Wied. Ann. **50**, 406. 408) extrapolierte Grenzwerte μ_∞ für die Alkalien und die Ionenbeweglichkeit a'_{OH} an, nach welchen die Grenzwerte μ_∞ der Basen um ungefähr 8% höher sind, als die obigen aus den direkten Beobachtungen entnommenen Maximalwerte. Dadurch würden allerdings die auf S. 294—313 gegebenen Werte k und K meistens ziemlich gleichmässig um ungefähr 16% kleiner werden. Da aber die allgemeinen Resultate dadurch nicht wesentlich geändert würden, so wurde eine Umrechnung der Konstanten auf diesen ohnehin erst noch zu bestätigenden höheren Grenzwert vorläufig nicht vorgenommen.

μ die beobachtete zugehörige molekulare Leitfähigkeit bei 25° 0, bezogen auf reziproke Siemens-Einheiten. Die mitgeteilten Werte sind Mittel aus mehreren, meist zwei Versuchsreihen.

μ_∞ der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit bei 25° 0 (S. 293).

$100\,m$ der prozentische Dissociationsgrad berechnet aus $\frac{\mu}{\mu_\infty}$.

$100\,k$ die mit 100 multiplizierte Dissociationskonstante k, berechnet nach Ostwalds Formel $k = \frac{m^2}{v(1-m)}$.

Zum Schluss ist das Mittel der Affinitätskonstante $K = 100\,k$ angegeben.

Die Muttersubstanz aller organischen Amine ist:

Tab. 1. Ammoniak[1] $NH_4(OH)$.

$\mu_\infty = 237.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	3·20	1·35	0·0023
16	4·45	1·88	0·0023
32	6·28	2·65	0·0023
64	8·90	3·76	0·0023
128	12·63	5·33	0·0023
256	17·88	7·54	0·0024

$K = 0·0023.$

Ammoniak ist also ziemlich schwach, ungefähr wie Essigsäure.

Primäre Amine der Fettreihe:

Tab. 2. Methylamin $(CH_3)NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 225.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	14·1	6·27	0·052
16	19·6	8·71	0·052
32	27·0	12·0	0·051
64	36·7	16·3	0·050
128	49·5	22·0	0·049
256	65·4	29·1	0·047

$K = 0·050.$

Die Konstante nimmt, wie in vielen Fällen, durch den Einfluss der nicht völlig abzuschliessenden Kohlensäure mit zunehmender Verdünnung in dem zu erwartenden Sinne um einige Prozente ab.

---

[1]) Vergl. D. Berthelot, Ann. de Chim. et Phys. (6) **24**, 23—24.

Tab. 3. Äthylamin $(C_2H_5)NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 214$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	13·8	6·45	0·056
16	19·6	9·16	0·058
32	27·0	12·6	0·057
64	36·6	17·1	0·055
128	49·4	23·1	0·054
256	65·6	30·7	0·053

$K = 0{\cdot}056$.

Tab. 4. Normal-Propylamin $(CH_3.CH_2.CH_2)NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 207$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	12·3	5·94	0·047
16	17·5	8·45	0·049
32	23·9	11·6	0·047
64	33·1	16·0	0·048
128	44·7	21·6	0·047
256	59·6	28·8	0·046

$K = 0{\cdot}047$.

Beim folgenden Isopropylamin steht unter μ_1 eine Messung an einem Präparate von Kahlbaum, unter μ_2 eine solche an einem durch Reduktion von Acetoxim von mir dargestellten Präparate.

Tab. 5. Isopropylamin $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\right)NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 207$.

v	μ_1	μ_2	μ_{Mittel}	$100\,m$	$100\,k$
8	13·0	12·8	12·9	6·23	0·052
16	18·5	18·1	18·3	8·84	0·054
32	25·7	25·1	25·4	12·3	0·054
64	34·9	34·4	34·7	16·8	0·053
128	47·1	46·7	46·9	22·7	0·052
256	62·3	62·3	62·3	30·1	0·051

$K = 0{\cdot}053$.

Die beiden isomeren Propylamine zeigen, wie die Buttersäuren, eine nur geringe Verschiedenheit.

Tab. 6. Isobutylamin $(CH_3)_2.C_2H_3.NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 204$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	9·86	4·83	0·031
16	14·1	6·86	0·032
32	19·6	9·61	0·032
64	27·0	13·2	0·032
128	36·5	17·9	0·030
256	48·6	23·8	0·029

$K = 0{\cdot}031$.

Tab. 7. Sekundäres Butylamin $(C_2H_5)(CH_3)CH.NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 204$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	11·5	5·67	0·043
16	16·5	8·13	0·045
32	23·0	11·3	0·045
64	31·6	15·6	0·045
128	42·8	21·1	0·044
256	57·1	28·1	0·043

$K = 0{\cdot}044$.

Tab. 8. Trimethylkarbinamin[1] $(CH_3)_3C.NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 204$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	10·2	5·00	0·033
16	14·6	7·16	0·035
32	20·3	9·95	0·034
64	27·9	13·7	0·034
128	37·9	18·6	0·033
256	50·4	24·7	0·032

$K = 0{\cdot}034$.

Von den drei isomeren Butylaminen besitzen also zwei ziemlich gleiche Affinitätsgrösse K, während das sekundäre Butylamin einen erheblich höheren Wert zeigt.

Tab. 9. Isoamylamin $(CH_3)_2C_3H_5{\cdot}NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 201$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	12·2	6·07	0·049
16	17·5	8·71	0·052
32	24·3	12·1	0·052
64	33·2	16·5	0·051
128	44·6	22·2	0·049
256	59·1	29·4	0·048

$K = 0{\cdot}050$

Die obigen Zahlen zeigen, dass die Unterschiede der Konstanten K zwischen homologen Aminen der Fettreihe nicht sehr gross sind, und erinnern damit (und, wenn auch nicht vollständig, selbst in der unregelmässigen Reihenfolge der benachbarten Homologen) an die Verhältnisse der Fettsäuren, wie bereits Ostwald[2]) betont.

---

[1]) Dieses Präparat verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. B. Brauner.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **33**, 362; Diese Zeitschr. **3**, 176.

		K			K
Ameisensäure	$H.CO_2H$	0·0214	Ammoniak	$H.NH_4O$	0·0023
Essigsäure	$CH_3.CO_2H$	0·00180	Methylamin	$CH_3.NH_4O$	0·050
Propionsäure	$C_2H_5.CO_2H$	0·00134	Äthylamin	$C_2H_5.NH_4O$	0·056
Buttersäure	$C_3H_7.CO_2H$	0·00149	Propylamin	$C_3H_7.NH_4O$	0·047
Isobuttersäure	$C_3H_7.CO_2H$	0·00144	Isopropylamin	$C_3H_7.NH_4O$	0·053
Valeriansäure	$C_4H_9.CO_2H$	0·00161	(Isobutylamin	$C_4H_9.NH_4O$	0·031)
Kapronsäure	$C_5H_{11}.CO_2H$	0·00145	(Isoamylamin	$C_5H_{11}.NH_4O$	0·050)

Sekundäre Amine der Fettreihe:

Tab. 10. Dimethylamin $(CH_3)_2NH_2.(OH)$.

$\mu_\infty = 217.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	16·1	7·42	0·074
16	22·4	10·3	0·074
32	31·0	14·3	0·074
64	42·3	19·5	0·074
128	57·2	26·4	0·074
256	75·4	34·8	0·074

$K = 0·074$

Tab. 11. Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH_2.(OH)$.

$\mu_\infty = 203.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	19·1	9·41	0·122
16	26·9	13·3	0·126
32	37·1	18·3	0·128
64	50·3	24·8	0·128
128	67·1	33·1	0·127
256	86·6	42·7	0·124

$K = 0·126$

Tab. 12. Dipropylamin $(C_3H_7)_2NH_2.(OH)$.

$\mu_\infty = 197.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	16·6	8·43	0·097
16	23·7	12·0	0·103
32	33·1	16·8	0·106
64	44·7	22·7	0·104
128	60·0	30·5	0·104
256	77·6	39·4	0·100

$K = 0·102$

Tab. 13. Diisobutylamin $(C_4H_9)_2NH_2.(OH)$.

$\mu_\infty = 194.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	31·7	16·3	0·050
128	42·4	21·9	0·048
256	55·8	28·8	0·045

$K = 0·048$

Tab. 14. Diisoamylamin $(C_5H_{11})_2NH_2.(OH)$.

$\mu_\infty = 191.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
216	70·6	37·0	0·101
432	87·6	45·9	0·090

$K = 0{\cdot}096$

Die sekundären Amine der Fettreihe sind also durchweg erheblich stärker als die primären Amine mit denselben Alkylen, und zwar schwankt das Verhältnis ungefähr zwischen 1:1·5 bis 1:2.

	K		K
Methylamin	0·050	Dimethylamin	0·074
Äthylamin	0·056	Diäthylamin	0·126
Propylamin	0·047	Dipropylamin	0·102
Isobutylamin	0·031	Diisobutylamin	0·048
Isoamylamin	0·050	Diisoamylamin	0·096

Ein gewisser Parallelismus beider Reihen ist auch hier wohl unverkennbar.

Tertiäre Amine der Fettreihe:

Tab. 15. Trimethylamin[1]) $(CH_3)_3NH.(OH)$.

$\mu_\infty = 214.$

8	4·95	2·31	0·0069
16	7·20	3·36	0·0073
32	10·2	4·77	0·0075
64	14·4	6·73	0·0076
128	20·0	9·35	0·0075
256	27·5	12·9	0·0074

$K = 0{\cdot}0074$

Tab. 16. Triäthylamin $(C_2H_5)_3NH.(OH)$.

$\mu_\infty = 200.$

8	13·3	6·65	0·059
16	19·2	9·60	0·064
32	27·1	13·6	0·066
64	36·9	18·5	0·065
128	50·0	25·0	0·065
256	66·4	33·2	0·065

$K = 0{\cdot}064$

Tab. 17. Tripropylamin $(C_3H_7)_3NH.(OH)$.

$\mu_\infty = 193.$

209	56·8	29·4	0·059
418	(70·6	36·6	0·050)

$(K = 0{\cdot}055)$

[1]) Hier liegen erhebliche Abweichungen mit den Daten Ostwalds vor. Indessen ergab eine Wiederholung meiner Messungen mit verschiedenen Präparaten und zu verschiedenen Zeiten dieselben Zahlen.

Tab. 18. Triisobutylamin $(C_4H_9)_3NH.(OH)$.

$\mu_\infty = (190)$.

v	μ	$100m$	$100k$
489	(57·6	30·3)	0·027
978	(74·2	39·1)	0·025

$K = (0·026)$

Tab. 19. Methyldiäthylamin $(CH_3)(C_2H_5)_2NH.(OH)$.

$\mu_\infty = 203$.

8	8·80	4·34	0·025
16	12·8	6·31	0·027
32	18·0	8·87	0·027
64	24·9	12·3	0·027
128	34·2	16·9	0·027
256	46·2	22·8	0·026

$K = 0·027$

Die Konstante $K = 0·027$ für Methyldiäthylamin liegt, wie zu erwarten war, zwischen den Werten für Trimethylamin ($K = 0·0074$) und Triäthylamin ($K = 0·064$).

Über die Reihenfolge von primären Basen gegen tertiäre lässt sich nichts Allgemeines aussagen. Dagegen sind im allgemeinen die tertiären Amine der Fettreihe sämtlich (und zwar mit Ausnahme der Methylderivate [1:10] ungefähr im Verhältnis 1:2) schwächer wie die sekundären Amine mit denselben Alkylen, wie schon Ostwald für Methyl- und Äthylderivate konstatiert hat, so dass zumeist die tertiären Basen ungefähr ebenso stark sind wie die primären. Auch hier ist ein gewisser Parallelismus der Homologen vorhanden:

	K		K
Dimethylamin	0·074	Trimethylamin	0·0074
Diäthylamin	0·126	Triäthylamin	0·064
Dipropylamin	0·102	Tripropylamin	0·055
Diisobutylamin	0·048	Triisobutylamin	0·026

Wir haben hier also die auffallende Thatsache, dass die dritte Alkylsubstitution am Stickstoff die entgegengesetzte Wirkung hervorruft, wie die erste und zweite, und dass die vierte (s. später) Alkylsubstitution wieder entgegengesetzt der dritten wirkt.

Die vollständige und absolute Reihenfolge der verschiedenen Alkylamine bleibt in der primären, sekundären und tertiären Reihe nicht immer dieselbe. Alle diese Basen der Tabellen 2 bis 19 sind aber sehr viel stärker als Ammoniak.

Quartäre Basen:

Tab. 20. Tetramethylammoniumhydroxyd $(CH_3)_4N.(OH)$.

$\mu_\infty = 211$.

v	μ
16	205
64	211
256	(213)

Tab. 21. Tetraäthylammoniumhydroxyd $(C_2H_5)_4N.OH$ nach Ostwald.

$\mu_\infty = 199.$

16	176
64	183
256	187

Die quartären Basen sind also, wie bekannt, sehr stark, wie die Alkalien. Eine Konstante kann wegen der nahezu völligen Dissociation nicht berechnet werden.

Selbst stark negativierende Veränderungen der Alkyle, wie Austritt von Wasserstoff oder Eintritt von Halogen, können die Dissociationskonstanten quartärer Basen nicht merklich herabsetzen, wie folgende Körper zeigen:

Tab. 22. Neurin $(C_2H_3)(CH_3)_3N.(OH)$ nach Ostwald.

$\mu_\infty = 209.$

v	μ
16	202
64	208
256	209

Tab. 23. Jodmethyltrimethylammoniumhydroxyd $(CH_2J)(CH_3)_3N(OH)$.

$\mu_\infty = 204.$

16	197
64	203
256	202

Ich kann es mir nicht versagen, an dieser Stelle einige Worte Hittorfs[1]) aus dem Jahre 1859 zu citieren, die an dem vorliegenden Material eine gute Bestätigung erfahren: „Es ist gelungen, bei denjenigen (Basen), welche viele Äquivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, *Cl*, *Br*, *J*, *Cy*, NO_2 an die Stelle des Wasserstoffs zu bringen, ohne den basischen Charakter aufzuheben. Ich habe nicht die Musse gefunden, solche Substitutionsprodukte darzustellen, und es ist mir nicht bekannt, dass sie dem Strome unterworfen worden sind. Ich trage jedoch kein Bedenken, denjenigen, welche den basischen Charakter noch besitzen, die elektrolytische Natur zu vindizieren und analoge Spaltungen derselben wie bei den Salzen der Alkaloïde anzunehmen. Chlor, Brom, Jod, Cyan, Sauerstoff werden hier zur Kathode wandern.“ Übrigens zeigt die freie Base der Tabelle 23 auch in ihren chemischen Reaktionen, dass das in ihr enthaltene Jod nicht als Ion vorhanden ist, indem dasselbe aus ihrer

[1]) Pogg. Ann. **106**, 559—560. — Ostwalds Klassiker **23**, 114.

sauren Lösung weder durch Silbernitrat noch durch salpetrige Säure abgeschieden wird und erst nach dem Einäschern mit Alkalien durch diese Reagentien sich nachweisen lässt. Im Jodid ist bekanntlich nur die Hälfte des überhaupt vorhandenen Jods durch Silbernitrat fällbar. Auch würde, wenn beide Jodatome im Jodid als Ionen wie in einem ternären Salze aufträten, $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$ nach Ostwalds Valenzregel für das Jodid ungefähr den Wert 20 besitzen, während ich thatsächlich nur den für binäre Elektrolyte charakteristischen halben Wert gefunden habe (vergl. vorangehende Arbeit S. 209), also nur ein Jodatom als Anion auftritt, das andere aber im Kation bleibt. (Vergl. auch Δ für Strychninbromäthylium-, Brucinbromäthylium-, Bromäthylamin-, Chloräthyltrimethylammonium-, Bromäthyltrimethylammonium-, Jodmethyltriäthylammonium-Halogensalze in der voranstehenden Arbeit S. 208—213, ebenso für β-Chlortrimethylendiamindichlorhydrid S. 235).

Hittorf sagt bereits auch (l. c.) von der Elektrolyse der Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumbasen: „Die Verhältnisse scheinen dieselben, wie bei der wässerigen Lösung von kaustischem Kali zu sein.“ Ich habe diese Verbindungen zumeist selbst dargestellt und gemessen und Hittorfs Voraussage in Übereinstimmung mit den bekannten chemischen Verhältnissen bestätigt gefunden:

Tab. 24. Tetramethylphosphoniumhydroxyd $(CH_3)_4P.)OH)$.

$\mu_\infty = 207$.

v	μ
16	200
64	207
256	208

Tab. 25. Tetramethylarsoniumhydroxyd $(CH_3)_4As.(OH)$.

$\mu_\infty = 205$.

v	μ
16	197
64	202
256	204

Tab. 26. Tetramethylstiboniumhydroxyd[1] $(CH_3)_4Sb.(OH)$.

$\mu_\infty = 199$.

v	μ
16	166
64	169
256	171

---

[1]) Das Jodid dieser Base verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Landolt.

(Die Werte für die letzte Base sind wahrscheinlich etwas zu niedrig, weil dieselbe bei Einwirkung von Silberoxyd oder platinierten Elektroden anscheinend durch Oxydation allmählich in die schwache Base $(CH_3)_3SbO$ übergeht.)

Jedenfalls aber ist nunmehr die bisher nur aus dem chemischen Habitus gefolgerte Analogie der vorangehenden quartären Basen mit den stärksten Alkalien elektrisch festgestellt, trotzdem die Oxyde des *N*, *P*, *As* und *Sb* auch (zum Teil recht starke) Säuren liefern.

Das gleiche gilt von den organischen Derivaten der sonst in stark negativen Anionen vorkommenden Elemente Schwefel und Tellur:

Tab. 27. Triäthylsulfiniumhydroxyd $(C_2H_5)_3S.(OH)$ nach Ostwald.

$\mu_\infty = 203$

v	μ
16	197
64	203
256	(207)

Tab. 28. Trimethyltelluriniumhydroxyd $(CH_3)_3Te.(OH)$.

$\mu_\infty = 205.$

16	197
64	202
256	(200)

Sämtliche Basen der Tabellen 20 bis 28 lassen sich wie Natriumhydroxyd mit Phenolphthaleïn titrieren, dies habe ich auch an den Salzen der quartären Pyridin-, Chinolin- und Alkaloïd-Ammoniumbasen, sowie der Triphenylalkylphosphoniumbasen konstatieren können, welche leider in freiem Zustande zumeist nicht beständig sind. Die von Decker, Claus, Soden u. a. an solchen Basen beobachteten Umwandlungen werden sich zweifellos recht gut mit Hilfe der Leitfähigkeit verfolgen lassen.

Es giebt allerdings eine Klasse von quartären Basen, welche wegen „innerer Salzbildung“ zu den schwächsten Elektrolyten überhaupt gehören. Es sind das die Betaïne, welche noch im Kation als Ion abspaltbaren Wasserstoff (in der Karboxylgruppe) haben. So ist z. B. das Betaïn nur ungefähr 63 mal stärker basisch als reines Wasser. Vergl. später S. 323.

Gewöhnlich stellt man auch seit Frankland, Löwig u. a. die organischen Zinn- und Quecksilberbasen in eine Parallele mit den Alkalien resp. den obigen Sulfinium- und Ammoniumtypen. Das ist nur

der qualitativen basischen Reaktion nach, nicht aber quantitativ der Stärke nach berechtigt, denn Zinn- und Quecksilberbasen gehören nach den folgenden Messungen bereits zu den schwächsten Elektrolyten:

Tab. 29. Zinntrimethylhydroxyd $(CH_3)_3Sn.(OH)$.

$\mu_\infty = 200$ (geschätzt).

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
17·3	0·39	0·195	0·000022
34·6	0·49	0·245	0·000018
69·2	0·63	0·315	0·000014
138·4	0·89	0·445	0·000014
276·8	1.37	0·685	0·000017

$K = (0·000017)$.

Indessen bestätigt sich die Voraussage Hittorfs, dass auch diese Körper Elektrolyte seien (l. c.), denn Zinntrimethylhydroxyd ist immerhin noch stärker wie Anilin[1]).

Auch Quecksilberäthylhydroxyd ist anscheinend eine sehr schwache Base, wie folgende Zahlen zeigen:

Tab. 30. Quecksilberäthylhydroxyd $(C_2H_5)Hg.(OH)$.

v	μ
16	(1·09)
64	(1·30)
256	(1·75)

Die Zahlen folgen durchaus nicht dem Massengesetz, was aber dadurch erklärt ist, dass es mir nicht gelang, mit Silberoxyd eine reine (namentlich Cl-freie) Base zu isolieren.

Die Halogensalze der letzten beiden Basen erleiden in Wasser eine deutliche Hydrolyse. Im Chlorhydrid der Zinnbase lässt sich die vorhandene „gebundene" Salzsäure vollständig quantitativ mit Phenolphthaleïn alkalimetrisch wie freie Säure titrieren. Die Basen dürfen also auch in ihren Salzen keineswegs völlig mit den starken Alkalien auf eine Stufe gestellt werden. Es dürfte überhaupt in diesen Salzen der Übergang zwischen elektrolytischen Salzen und nichtleitenden organischen Estern vorliegen, wie z. B. schon das flüssige Zinntrimethyljodid vielmehr den Habitus einer organischen Flüssigkeit als den eines Salzes zeigt. Die Hydrolyse desselben ist hier also schon mehr eine Art Verseifung. Das Quecksilbermethylchlorid $(CH_3)Hg.Cl$ ist übrigens, wie die meisten Hg-Verbindungen, ein ziemlich schwacher Elektrolyt,

[1]) Vergl. Bredig, Diese Zeitschr. 11, 830.

die Leitfähigkeitswerte desselben, die ich hier nicht wiedergebe, eilen aber dem Massengesetze mit steigender Verdünnung voraus, was wegen der deutlichen Hydrolyse zu erwarten war.

An dem vorangehenden Material können wir den Einfluss der Isomerie und Metamerie in der aliphatischen Reihe untersuchen:

Isomere im engeren Sinne, also Basen desselben Substitutionsgrades, zeigen eine deutliche aber nicht sehr grosse Verschiedenheit zwischen α- und β-Stellung des Methyls:

	K		K
Isopropylamin $H_3C.CH(CH_3).NH_3.(OH)$	0·053	Äthylamin $H_3C.CH_2.NH_3.(OH)$	0·056
Propylamin $(CH_3)H_2C.CH_2.NH_3.(OH)$	0·047		
Sekundäres Butylamin $CH_3.CH_2.CH(CH_3)NH_3.(OH)$	0·044	Propylamin $H_3C.CH_2.CH_2NH_3(OH)$	0·047
Isobutylamin $CH_3.CH(CH_3).CH_2NH_3.(OH)$	0·031		

Die β-Methylbase ist also schwächer, als die α-Methylbase.

In beiden Fällen wirkt Methyl schwächend, doch darf man letztere Thatsache wegen des bekannten zweideutigen bald positivierenden, bald negativierenden Charakters des Methyls nicht verallgemeinern, da z. B. auch umgekehrt Äthylamin stärker ist wie Methylamin.

Dagegen ist der zum Teil schon bekannte Einfluss der Metamerie, also hier der $C\cdot N$-Bindung ein auffallender und regelmässiger:

Primäre	K	Sekundäre	K
Äthylamin $(C_2H_5)NH_3.(OH)O$	0·056	Dimethylamin $(CH_3)_2NH_2(OH)$	0·074
Propylamin $(C_3H_7)NH_3.(OH)$ Isopropylamin $(C_3H_7)NH_3.(OH)$	0·047 0·053		
Isobutylamin Sekund. Butylamin Trimethylkarbinamin $(C_4H_9)NH_3.(OH)$	0·031 0·044 0·034	Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH_2(OH)$	0.126
Isoamylamin $(C_5H_{11})NH_3(OH)$	0·050		
		Dipropylamin $(C_3H_7)_2NH_2(OH)$	0·102
		Diisobutylamin $(C_4H_9)_2NH_2(OH)$	0·048

Wir sehen also, dass sekundäre aliphatische Amine stärkere Basen sind, als ihre primären und tertiären Metameren, dagegen sind primäre, tertiäre und sekundäre Basen stets un-

unvergleichlich schwächer wie ihre metamere quartäre Ammoniumbase.

Tab. 31. Allylamin $(C_3H_5)NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 209$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	4·40	2·11	0·0057
16	6·29	3·01	0·0058
32	8·85	4·23	0·0059
64	12·3	5·89	0·0058
128	17·0	8·13	0·0056
256	23·5	11·24	0·0056

$K = 0·0057$.

Allylamin ist ungefähr 8 mal schwächer wie Propylamin, was beim Austritt von Wasserstoff zu erwarten war, während beim Übergang von Propionsäure in Akrylsäure die Konstante nur auf den vierfachen Wert steigt. Man könnte vielleicht stereochemisch daraus schliessen, dass trotz der in beiden Fällen gleichartigen Darstellung der Strukturformeln der H-Austritt im Propylamin in grösserer „Nähe" der „Ladungsstelle" erfolgt, als bei der Propionsäure.

Aromatische Monamine.

Während im allgemeinen die Leitfähigkeit freier aromatischer Basen zu genaueren Messungen zu gering ist, reichen neben den quartären

Tertiäre	K	Quartäre Base	K
Trimethylamin $(CH_3)_3NH(OH)$	0·0074		
		Tetramethylammoniumhydroxyd $(CH_3)_4N(OH)$	stark wie $NaOH$
Methyldiäthylamin $(CH_3)(C_2H_5)_2NH(OH)$	0·027		
Triäthylamin $(C_2H_5)_3NH(OH)$	0·064		
		Tetraäthylammoniumhydroxyd $(C_2H_5)_4N(OH)$	stark wie $NaOH$

Ammoniumbasen noch die Leitfähigkeitswerte für folgende (in der Seitenkette amidierte oder am Kern hydrierte) Basen in messbare Gebiete hinein.

Tab. 32. **Benzylamin** $C_6H_5.CH_2.NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 201$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	2·69	1·34	0·0023
16	3·88	1·93	0·0024
32	5·56	2·77	0·0025
64	7·80	3·88	0·0025
128	10·9	5·42	0·0024
256	15·3	7·61	0·0025

$K = 0{\cdot}0024$.

Benzylamin ist also eine ebenso schwache Base, wie Ammoniak ($K = 0{\cdot}0023$), was nach dem negativierenden Charakter der Phenylgruppe zu erwarten war. Der Eintritt des Phenyls hebt hier also gerade die positivierende Wirkung des Methyls im Methylamin ($K = 0{\cdot}050$) auf. Man darf daher nicht, wie es zuweilen geschieht, das Benzylamin als eine „starke Base“ betrachten, weil es an der Luft Kohlensäure anzieht und sehr schnell zu festem Karbonat erstarrt. Letztere Erscheinung ist durchaus nicht massgebend für die Stärke einer Basis. Auch hier sieht man den enormen Einfluss der „Annäherung“ des Phenyls an den Stickstoff, denn Anilin $C_6H_5.NH_3.(OH)$ und ebenso die isomeren Toluidine $CH_3.C_6H_4.NH_3.(OH)$ sind ungefähr 10^8mal schwächer, als Benzylamin $C_6H_5.CH_2.NH_3(OH)$. Ebenso wird die Konstante des Methylamins ($K = 0{\cdot}050$) durch Eintritt von Phenyl in die Methylgruppe nur 28 mal kleiner, dagegen die des Ammoniaks beim Übergang in Anilin ungefähr 10^8 mal.

Tab. 33. Piperidin $C_5H_{10}.NH_2.(OH)$.

$\mu_\infty = 203$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	21·5	10·6	0·157
16	30·2	14·9	0·163
32	41·3	20·3	0·162
64	55·3	27·2	0·159
128	72·7	35·8	0·156
256	93·2	45·9	0·152

$K = 0{\cdot}158$.

Tab. 34. Koniin $C_3H_7.C_5H_9.NH_2.(OH)$.

$\mu_\infty = 195$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	26·4	13·5	0·133
32	36·4	18·7	0·134
64	49·6	25·4	0·136
128	65·4	33·5	0·132
256	83·0	42·6	0·123

$K = 0{\cdot}132$.

Beide Basen haben ungefähr dieselbe Stärke, wie die sekundären Amine der Fettreihe. Piperidin ist bereits eine recht starke Base und der Eintritt der Propylgruppe in die α-Stellung vermindert die Affinitätskonstante nur wenig. Piperidin ist übrigens metamer mit dem bedeutend stärkeren quartären Neurin in Tabelle 22. Durch Austritt von 6 Wasserstoffatomen entsteht aus dem Piperidin das ungefähr 10^{11}mal schwächere Pyridin $C_5H_5 \cdot NH \cdot (OH)$.

Tab. 35.

Phenyltriäthylammoniumhydroxyd $(C_6H_5)(C_2H_5)_3N.(OH)$ nach Ostwald.

$\mu_\infty = 197.$

v	μ
16	180
64	186
256	188

Bereits Ostwald betont, dass bei den quartären Basen selbst der Eintritt des negativierenden Phenyls in unmittelbare „Nähe“ des Stickstoffs keinen merklichen vermindernden Einfluss auf die grosse Stärke dieser Basen ausübt. Auch die Chloride des Naphtyltrimethylammoniums und der leider nicht beständigen Triphenylalkylphosphoniumbasen geben nach meiner Erfahrung in $^1/_{32}$-normaler Lösung sofort beim ersten Tropfen $^1/_{32}$-normaler Barytlösung mit Phenolphthaleïn eine deutliche Rötung, ein Verhalten, das in verdünnter Lösung nur den Salzen der stärksten Basen zukommt. Dagegen ist mir keine primäre, sekundäre oder tertiäre Base bekannt, welche Phenyl und seine Homologen am Stickstoff enthält, deren Chlorhydrid nicht bereits vom Wasser zersetzt würde (wie die Rötung von Methylorange beweist). Solche Salze sind also jedenfalls unvergleichlich schwächer als Ammoniak.

Die Untersuchung der Kamphylamine etc. habe ich unterlassen, weil dieselbe von anderer Seite beabsichtigt ist.

Diamine:

Einen sehr merkwürdigen Befund ergab neben dem Hydrazin die Untersuchung der organischen Diamine, deren molekularer Grenzwert für die erste Dissociationsstufe aus dem Unterschiede zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit von Äthylammonium und dem einwertigen Kation des Äthylendiaminmonochlorhydrides geschätzt wurde (vergl. S. 271 der vorangehenden Arbeit).

Bei allen bisher untersuchten Diaminen ist übrigens nur die erste Dissociationsstufe merklich.

Tab. 36. Hydrazin $OH_4N.NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 224$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	1·33	0·594	0·00044
16	1·56	0·70	0·00030
32	1·93	0·86	0·00023
64	2·53	1·13	0·00021
128	3·57	1·59	0·00020
256	5·14	2·30	0·00021

$K = (0{\cdot}00027)$.

Die Konstanz der Werte k ist sehr mangelhaft, weil einerseits die von mir benutzte Hydrazinlösung unmittelbar vorher zu anderweitigen Messungen [1]) gedient hatte, andererseits das Hydrazin sehr schnell von den Platinelektroden oxydiert wird. Das Präparat verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Curtius. Doch genügen die erhaltenen Zahlen, um zu zeigen, dass wider alles Erwarten das Diammonium selbst in der ersten Amidogruppe ganz erheblich (ungef. 1:8) schwächer ist als Ammoniak. Dies stimmt auch mit Ostwalds spektrometrischer Beobachtung [2]) am Hydrazinsalz des Dinitrofluoresceïns überein.

Tab. 37. Äthylendiamin $OH_4N.C_2H_4.NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 210$.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	7·64	3·64	0·0086
32	10·78	5·13	0·0087
64	15·00	7·14	0·0086
128	20·7	9·83	0·0084
256	28·1	13·39	0·0081

$K = 0{\cdot}0085$.

Äthylendiamin lässt sich ebenso wie alle Diamine, deren Dichlorhydride noch nicht merklich hydrolytisch zerfallen, mit Methylorange noch scharf zweiwertig titrieren, so dass ein Einwägen, wie es Ostwald anwandte, vermieden werden kann. Wenn daher auch Ostwalds Zahlen sehr erheblich von den meinigen abweichen, so kann ich doch seine Angabe bestätigen, dass Äthylendiamin $NH_2.C_2H_4.NH_3.(OH)$ auffallenderweise ungefähr 6 mal schwächer ist als Äthylamin $C_2H_5.NH_3.(OH)$ (mit $K = 0{\cdot}056$). Diese Resultate veranlassten mich, noch weitere Diamine zu untersuchen, deren beide Amidogruppen noch weiter voneinander „entfernt“ sind.

---

[1]) R. Bach, Diese Zeitschr. **9**, 241.

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 592. Vgl. auch S. 315 vorliegender Abhandlung.

Tab. 38. Trimethylendiamin $OH_4N.C_3H_6.NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 203$.

v	μ	$100m$	$100k$
16	14·7	7·25	0·035
32	20·6	10·12	0·036
64	28·4	14·0	0·036
128	38·0	18·7	0·034
256	50·2	24·7	0·032

$K = 0{\cdot}035$.

Tab. 39. Tetramethylendiamin $OH_4N.C_4H_8.NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 200$.

v	μ	$100m$	$100k$
32	24·6	12·3	0·054
64	33·2	16·6	0·052
128	45·0	22·5	0·051
256	59·0	29·5	0·048

$K = 0{\cdot}051$.

Herrn W. Euler verdanke ich ein Präparat nachstehender Base:

Tab. 40. β-Methyltetramethylendiamin[1]) $OH_4N.C_4H_7(CH_3).NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 197$.

v	μ	$100m$	$100k$
64	33·8	17·2	0·056
128	45·6	23·2	0·054
256	60·6	30·8	0·053

$K = 0{\cdot}054$.

Isomer damit ist:

Tab. 41. Pentamethylendiamin $OH_4N.C_5H_{10}.NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 197$.

v	μ	$100m$	$100k$
16	20·2	10·3	0·073
32	28·2	14·3	0·075
64	38·4	19·5	0·074
128	51·8	26·3	0·073
256	67·8	34·4	0·071

$K = 0{\cdot}073$.

Durch Austritt von NH_3 erhält man bekanntlich aus dem primären Pentamethylendiamin unter Ringschliessung Piperidin, das, wie nach S. 298 zu erwarten war, als sekundäre Base etwa doppelt so stark ($K = 0{\cdot}158$) ist.

Dagegen erhalten wir aber aus Tabelle 36 bis 41 das sehr auffallende Resultat, dass die Affinitätsgrösse der Base mit zu-

[1]) Hier sind übrigens zwei isomere einwertige Ionen mit Methyl in β- oder γ-Stellung zur Ladung möglich, wovon aber wahrscheinlich nur eines existiert.

nehmender „Entfernung“ der beiden Amidogruppen von einander steigt:

		K
Hydrazin	$(NH_2).NH_3.(OH)$	(0·00027)
Äthylendiamin	$(NH_2)\cdot CH_2.CH_2.NH_3.(OH)$	0·0085
Trimethylendiamin	$(NH_2).CH_2.CH_2.CH_2.NH_3.(OH)$	0·035
Tetramethylendiamin	$(NH_2).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_3.(OH)$	0.051
Pentamethylendiamin	$(NH_2).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_3.(OH)$	0·073
Oxalsäure	$(CO_2H).CO_2.H$	(10.)
Bernsteinsäure	$(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2.H$	0·00665
Glutarsäure	$(CO_2H).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2.H$	0·00475
Adipinsäure	$(CO_2H).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2.H$	0·00371
α-Pimelinsäure	$(CO_2H).CH_2.CH_2\cdot CH_2.CH_2.CH_2.CO_2.H$	0·0035

Diese Diaminreihe erinnert an die von Ostwald[1]) gemessene Dikarbonsäurereihe, hat aber merkwürdigerweise die umgekehrte Reihenfolge. Recht anschaulich ist dieser Einfluss der „Entfernung“ der Amidogruppen besonders bei den beiden isomeren Basen Pentamethylendiamin ($K = 0·073$) und β-Methyltetramethylendiamin ($K = 0·054$). Die letztere Base hat dieselbe „Entfernung“ beider Amidogruppen, wie das Tetramethylendiamin ($K = 0·051$) und daher auch annähernd dieselbe Konstante, wie dieses. Die Verhältnisse erinnern an die Beziehungen zwischen α- und β-Pimelinsäure nach Walden[2]).

Es war im Gegenteil zu erwarten, dass der Eintritt der zumeist positivierenden Amidogruppe an das andere Ende der Kohlenstoffkette mit abnehmender „Länge“ derselben immer stärkere Basen liefere, da ja mit abnehmender Länge der C-Kette wenigstens strukturchemisch die erste Amidogruppe sich der zweiten „nähert“. Man könnte nun annehmen, dass eine solche Annäherung stereochemisch in der That nicht besteht, sondern vielmehr mit abnehmender Länge der C-Kette thatsächlich eine „Entfernung“ stattfindet, so dass z. B. die amidierte Tetraëderecke des 5ten C-Atomes der amidierten Tetraëderecke des 1ten C-Atomes derselben Kette viel näher liegt, als eine Tetraëderecke des 3ten C-Atomes. Diese Annahme liegt bekanntlich auch der stereochemischen Theorie der Polymethylene nach v. Baeyer u. J. Wislicenus[3]) zu Grunde und könnte wohl die obige merkwürdige Reihenfolge der organischen Diamine erklären. Es müsste dann aber bei den Dikarbonsäuren dieselbe Reihenfolge vorliegen, was that-

[1]) Diese Zeitschr. 3, 280—284.
[2]) Diese Zeitschr. 8, 494.
[3]) Vergl. Hantzsch, Grundriss der Stereochemie S. 93ff.

sächlich nicht der Fall ist. Auch erklärt obige stereochemische Annahme nicht die merkwürdige Thatsache, dass Hydrazin **schwächer** als Ammoniak ist, und dass auch überhaupt die organischen obigen β- und γ-Diamine (K_2) schwächer sind als die zugehörigen Monamine (K_1). Die gewöhnliche bei den Säuren häufig beobachtete positivierende Wirkung der Amidogruppe müsste doch immerhin bestehen bleiben, wenn auch bereits bei den Säuren Ausnahmen bekannt[1]) sind. Das ist aber nicht der Fall:

		K_1	
Ammoniak	$NH_4(OH)$	0.0023	
Äthylamin	$CH_3.CH_2.NH_3.(OH)$	0.056	
Propylamin	$CH_3.CH_2.CH_2.NH_3.(OH)$	0.047	
Isoamylamin	$CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH_2.NH_3.(OH)$	0.050	
		K_2	$\frac{K_2}{K_1}$
Hydrazin	$(NH_2).NH_3.(OH)$	0.00027	0.12
Äthylendiamin	$(NH_2).CH_2.CH_2.NH_3.(OH)$	0.0085	0.15
Trimethylendiamin	$(NH_2).CH_2.CH_2.CH_2.NH_3.(OH)$	0.035	0.74
β-Methyltetramethylendiamin	$(NH_2).CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.NH_3.(OH)$	0.054	1.1

An der Grösse $\frac{K_2}{K_1}$ sehen wir, dass die bisher als positivierend betrachtete Amidogruppe selbst noch in der γ-Stellung zu negativieren scheint. Erst in der δ-Stellung scheint dieser Einfluss zu verschwinden, indem Isoamylamin und β-Methyltetramethylendiamin ziemlich gleich stark sind. Dagegen ist doch z. B. das zweifach amidierte Guanidin nach Ostwald eine äusserst starke einwertige Base:

Tab. 42. Guanidin $NH:C(NH_2)_2 + H_2O$ nach Ostwald.

$\mu_\infty = 217$

v	μ
16	178
64	198
256	208

Doch scheinen alle obigen Widersprüche zu schwinden, wenn man nur die altbewährte Ammoniumtheorie auf Ostwalds Lehre von dem Einflusse der Substituentenstellung konsequent anwendet. Nach ersterer würde der Übergang eines Monamins in ein Diamin überhaupt gar nicht in dem Ersatze eines Wasserstoffatomes durch die Amidogruppe $\underline{NH_2}$ bestehen; es tritt vielmehr in Lösung ausserdem noch ein Molekül $\overline{\text{Wasser}}$ hinzu, so dass ein Hydroxyl-

[1]) Walden, Diese Zeitschr. 8, 482.

derivat ($R.NH_3.OH$) entsteht. Dass Hydroxyl stark negativierende Wirkung hat, ist bekannt, daher ist auch das Chlorhydrid des Hydroxylamins im Gegensatze zu dem des Ammoniaks bereits merklich hydrolysiert, also Hydroxylamin viel schwächer als Ammoniak. Es ist deshalb wohl erklärlich, warum eine Verbindung wie $OH.NH_3.NH_3.(OH)$ eine erheblich schwächere Base ist als die Verbindung $NH_4.(OH)$ und warum diese Schwächung mit der Entfernung des zweiten ungeladenen Hydroxyls von der ersten geladenen Ammoniumgruppe mehr und mehr verschwindet, wie zum Beispiel im β-Methyltetramethylendiamin $OH.NH_3.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.NH_3.(OH)$.

Damit sind denn auch die Fälle erklärt, wo amidierte Säuren stärker sind, als ihre Muttersubstanz. Ist die amidierte Säure dagegen schwächer, als die nicht amidierte, so müsste man allerdings schliessen, dass hier nicht wie bei den Diaminen der Fettreihe das negativierende Ammoniumhydroxyd-Radikal $.NH_3.OH$, sondern nur die positivierende Amidogruppe $.NH_2$ an Stelle des Wasserstoffs getreten ist. Letzteres würde auch für *m*-Phenylendiamin (s. auch Guanidin) gelten, das nach Ostwald[1]) in Bezug auf die erste Valenz eine stärkere Base ist, als Anilin:

Äthylendiamin wäre also $OH.NH_3.CH_2.CH_2.NH_3.(OH)$
dagegen *m*-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.NH_3.(OH)$ in wässeriger Lösung.

Natürlich kann man die Wasseraddition nicht mit Hilfe der modernen Molekulargewichtsbestimmungen nachweisen, dagegen steht sie wohl in gewisser Übereinstimmung mit der Theorie Werners u. a. über das Wesen der Ionisierung[2]). Obige Beziehungen kann man wohl als einen neuen Beweis für die Nützlichkeit der Ammoniumtheorie und für die Lokalisierung der Ladung auf der Ammoniumgruppe betrachten.

Tab. 43. Piperazin $OH_3N.(C_2H_4)_2.NH_3.(OH)$.

$\mu_\infty = 202.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	9·14	4·53	0·0067
64	12·5	6·19	0·0064
128	17·3	8·56	0·0063
256	23·9	11·8	0·0062

$K = 0{\cdot}0064.$

Das Piperazin ist eine recht schwache Base (es ist daher wahrscheinlich, dass das medizinisch so wichtige harnsaure Salz desselben

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **33**, 369.

[2]) Vergl. Diese Zeitschr. **12**, 38; Zeitschr. für anorgan. Chemie **3**, 267. — Vergl. auch Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 648. 798—801.

hydrolytisch gespalten wird resp. nur unter gewissen Bedingungen im Organismus beständig ist, die sich vielleicht aus der modernen Affinitätslehre ableiten lassen). Das Piperazin oder Diäthylendiamin (mit $K = 0{\cdot}0064$) kann als sekundär amidiertes Diäthylamin aufgefasst werden und ist auch ungefähr 20 mal schwächer wie dieses (mit $K = 0{\cdot}126$), was wohl ebenfalls mit dem Eintritt des zweiten hydroxylhaltigen und daher negativierenden Ammoniumrestes erklärt werden kann. Daher ist es auch schwächer als Piperidin (mit $K = 0{\cdot}158$), aus dem es bei Ersatz einer Methylengruppe $:CH_2$ durch den 2wertigen Rest $:NH$ resp. $:NH_2.OH$ entsteht:

$NH_2.OH$	CH_2
CH_2 CH_2	CH_2 CH_2
CH_2 CH_2	CH_2 CH_2
$NH_2.(OH)$	$NH_2.(OH)$
Piperazin	Piperidin

Über die Hydroxyldissociation der basischen Salze.

Die zweite Ionisierungsstufe tritt bei vielen zweiwertigen Säuren und Basen überhaupt erst in unzugänglichen Verdünnungen auf oder ist schwer zu berechnen. So tritt z. B. die zweite Ionisierungsstufe zwar noch bei Oxalsäure auf, ist dagegen bereits bei Malonsäure und ihren Homologen zumeist noch nicht bemerkbar. Ostwald[1]) hat zuerst den Satz aufgestellt, der dann von Trevor[2]) und A. A. Noyes[3]) bestätigt wurde, dass die zweite Ionisierungsstufe um so schwerer auftritt, je näher einander die beiden elektrisch zu ladenden Atomgruppen in demselben mehrwertigen Ion stehen und je weiter bereits die erste Dissociationsstufe fortgeschritten ist. Daher verhalten sich z. B. Phosphorsäure ausgesprochen einbasisch und ebenso Harnstoff und Guanidin trotz der grösseren Anzahl der Amidogruppen einsäurig.

Am schärfsten sind diese Beziehungen an den einwertigen Salzen der mehrwertigen Säuren und Basen ausgeprägt, bei denen also die erste Ionisierungsstufe bekanntlich bereits nahezu vollständig erreicht ist.

---

[1]) Diese Zeitschr. 9, 553; Lehrbuch (2. Aufl.) II, 802. 797.

[2]) Diese Zeitschr. 10, 3.

[3]) Diese Zeitschr. 11, 495.

So zeigten die sauren Natriumsalze der Dikarbonsäuren (und zwar im Gegensatze zu ihren freien Säuren) nach Noyes zumeist eine desto grössere ternäre Dissociationskonstante für das zweite Dissociationsstadium, je weiter die beiden Karboxylgruppen von einander entfernt waren. Das Analoge beweisen für die *OH*-Dissociation basischer Chlorhydride zweiwertiger Basen meine folgenden Messungen der molekularen Leitfähigkeit (vergl. vorangehende Abhandlung S. 212):

	v = 32	64	128	256	512	1024	Δ	
Hydrazinmonochlorhydrid $(Cl).NH_3.NH_3(OH)$	111·5	114·6	117·8	120·8	122·5	125·0	13·5	μ
Äthylendiaminmonochlorhydrid $(Cl).NH_3CH_2.CH_2.NH_3.(OH)$	98·3	101·9	106·0	112·4	123·8	143·2	44·9	μ

Ausser der Abweichung von Ostwalds Valenzregel zeigen die Verdünnungskurven beider Salze noch die Anomalie, dass sie sich schneiden, was nach dem Gesetze von Kohlrausch nicht eintreten sollte. Die Erscheinung beruht zweifellos darauf, dass mit zunehmender Verdünnung das basische Salz des Äthylendiamins mehr Hydroxylionen abspaltet, also stärkere basische Funktion besitzt, als das basische Hydrazinsalz. Daher ist auch $\mu_{1024} - \mu_{32} = \Delta$ für Äthylendiaminmonosalz grösser als für das Hydrazinmonochlorhydrid und übersteigt die konstanten Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen.

Noch frappanter wird diese Erscheinung, wenn man die molekulare Leitfähigkeit der Dichlorhydride derselben beiden Basen vergleicht:

	v = 64	128	256	512	1024	
gef. Äthylendiamindichlorhydrid	237	251	261	269	276	μ
ber. Äthylendiaminmonochlorhydrid + 1 HCl	476	487	496	505	507	μ
gef. Hydrazindichlorhydrid	481	493	502	509	515	μ
ber. Hydrazinmonochlorhydrid + 1 HCl	490	501	511	519	526	μ

Die Leitfähigkeit des Hydrazindichlorhydrides ist also ungef. doppelt so gross wie die des Äthylendiamindichlorhydrides. Es sind hier auch die aus bekannten Messungen berechneten Daten für ein Gemisch aus $(1 HCl + 1 NH_2.NH_3.Cl)$ resp. aus $(1 HCl + 1 NH_2.C_2H_4.NH_3.Cl)$ verzeichnet. Wie man sieht, sind die Werte des Hydrazindisalzes sehr nahe denen eines Gemisches aus Monosalz und Salzsäure. Das Äthylendiamindisalz hat dagegen einen viel niedrigeren Wert der Leitfähigkeit μ, als sich für ein Gemisch aus Monosalz und Salzsäure additiv berechnet. Das Hydrazindichlorhydrid ist demnach in wässeriger Lösung nahezu völlig in Monosalz und Salz-

säure zerfallen, d. h. hydrolytisch gespalten, was R. Bach[1]) auch an seinen thermochemischen Messungen, durch Zuckerinversion und an den Gefrierpunktsversuchen von Curtius[2]) bestätigt hat. Hiermit stimmt auch die zuerst von mir bereits vor längerer Zeit[2]) gefundene Thatsache überein, dass sich eine verdünnte Hydrazinlösung mit Salzsäure und Methylorange scharf als einsäurige Base alkalimetrisch titrieren lässt, so dass also genau die Hälfte der im Sulfat und Dichlorhydrid enthaltenen Säure an Alkali gebunden werden muss, ehe die vorher stark saure Reaktion dieser Salze in Wasser verschwindet.

Das Äthylendiamindichlorhydrid dagegen reagiert überhaupt nicht sauer auf Methylorange, sondern seine Base lässt sich mit diesem Indikator vollständig scharf zweisäurig titrieren, dieses Dichlorhydrid dürfte daher auch nach den obigen elektrischen Daten kaum merkliche Hydrolyse im Wasser zeigen.

Da man die Hydrolyse eines Chlorhydrides seit Arrhenius[3]) und J. Walker[4]) als reziprokes Mass für die Stärke seiner Basis ansehen kann, so müssen wir auch aus diesen Messungen an den Dichlorhydriden schliessen, dass das basische Chlorhydrid des Äthylendiamins erheblich stärker basisch ist als das basische Chlorhydrid des Hydrazins und zwar trotz oder vielmehr wegen der grösseren Entfernung seiner beiden Amidogruppen voneinander.

Das gleiche interessante Verhalten zeigen auch die Phenylendiamine in den molekularen Leitfähigkeiten μ ihrer sehr stark hydrolysierten Dichlorhydride:

Dichlorhydrid des	$v =$ 64	128	256	512	1024	2048	
o-Phenylendiamins	446	465	477	488	498	506	μ
m-Phenylendiamins	307	346	389	426	452	470	μ
p-Phenylendiamins	274	308	344	384	416	441	μ

Alle drei Disalze reagieren heftig sauer auf Methylorange, haben also HCl abgespalten. Da die Hydrolyse der Monosalze nicht gross sein kann (wegen des HCl-Überschusses und anderer Gründe) und auch die Leitfähigkeit für alle drei Monosalze und für die nichthydrolysierten Disalze (wenn auch bisher nicht gemessen) ziemlich sicher gleich ist, so können obige recht erhebliche Unterschiede für die Disalze

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 250ff.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **44**, 101; **42**, 521.

[3]) Diese Zeitschr. **5**, 17ff.

[4]) Diese Zeitschr. **4**, 319ff.

nur durch eine verschiedene Grösse der Hydrolyse in basisches Monochlorhydrid und freie Salzsäure gedeutet werden.

Demnach hat die basische Affinität der Monosalze die Reihenfolge: *p*-Phenylendiamin, *m*-Phenylendiamin, *o*-Phenylendiamin. Wir finden also hier die analoge Reihenfolge der Isomeren wie bei den sauren Phthalsäuresalzen[1]) und somit wieder den Satz Ostwalds bestätigt, nach welchem die Annäherung der beiden Amidogruppen gegen einander die basischen Eigenschaften eines Diaminmonosalzes schwächen soll (vgl. S. 313).

Erwähnt sei noch, dass auch die Bestimmungen der Neutralisationswärme an obigen Phenylendiaminen[2]) dieselbe Reihenfolge für die Stärke sowohl der ersten als auch der zweiten Amidogruppe andeuten, wenn auch hier noch die elektrolytischen Dissociationswärmen mit eingehen.

Ebenso ist die Hydrolyse erheblich, also die basische Funktion des Monochlorhydrides sehr gering, bei folgenden Dichlorhydriden, wie ihre molekulare Leitfähigkeit μ beweist:

Dichlorhydrid des	$v = 64$	128	256	512	1024	2048	
Toluylendiamins ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:2:4$)	290	329	371	411	440	461	μ
Dimethylparaphenylendiamins (asymmetr.)	289	326	368	408	436	454	
Tetramethylparaphenylendiamins (symmetr.)	284	324	367	406	436	457	
Benzidins $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$	222	244	270	299	330	367	
Lysins $C_6H_{14}N_2O_2$	330	374	416	445	464		

Benzidindichlorhydrid scheint entsprechend dem obigen Satze Ostwalds noch weniger hydrolysiert zu sein, als *p*-Phenylendiamindichlorhydrid. Indessen lässt sich bisher über die Reihenfolge der Hydrolyse bei den letzten 5 Basen wenig Sicheres sagen, da die Unterschiede der Leitfähigkeitswerte ihrer Monosalze nicht bekannt sind, die event. den Sinn der Hydrolysenunterschiede verdecken können.

Stark ist ferner hydrolysiert das mir von Herrn Prof. Drechsel gütigst überlassene, sehr schön krystallisierte Dichlorhydrid des Lysins (wahrscheinlich ist dasselbe Diamidokapronsäure), während die hier nicht angeführten Werte für das Monochlorhydrid (dessen Analyse nicht befriedigend war) kaum Spuren von Hydrolyse anzeigten.

Das Piperazin ist zwar eben noch, wenn auch nicht sehr scharf, in nicht zu verdünnter Lösung mit Methylorange und Salzsäure zwei-

---

[1]) Noyes, Diese Zeitschr. **11**, 499.

[2]) L. Vignon, Compt. rend. **106**, 1677; **109**, 477.

säurig titrierbar, doch zeigt die molekulare Leitfähigkeit μ seines Dichlorhydrides bereits Spuren von Hydrolyse:

Piperazindichlorhydrid	$v =$	64	128	256	512	1024	2048	Δ
$(Cl).H_2N.(C_2H_4)_2NH_2.Cl$	$\mu =$	232	246	259	271	280	290	58

Während $\Delta = \mu_{2048} - \mu_{64}$ gewöhnlich nach Ostwalds Valenzregel den Wert 40 bis 45 hat, steigt Δ beim Piperazindichlorhydrid infolge der mit der Verdünnung fortschreitenden (sehr geringen) Hydrolyse auf den Wert 58. Das Piperazinmonochlorhydrid ist also eine schwächere Basis als das Äthylendiaminmonochlorhydrid, trotzdem hier in beiden Basen die Amidogruppen ziemlich gleich weit von einander entfernt sein dürften. Doch ist das erklärlich, weil auch das freie (sekundäre) Piperazin im ersten Dissociationsstadium schon schwächer ist als das (primäre) Äthylendiamin, jedenfalls infolge der geringeren Anzahl von positivierenden H-Atomen unmittelbar am Stickstoff (vergl. p. 308 u. 313).

Über Teilungsgleichgewichte als Mass der Affinität.

Hat eine sehr schwache Base oder Säure einen Dissociationsgrad, welcher die Grösse $m = 0{\cdot}01$ bei den üblichen Verdünnungen nicht mehr erreicht, so ist es im allgemeinen nicht mehr möglich, ihre sehr geringe molekulare Leitfähigkeit μ genau zu messen und daraus die Dissociationskonstante zu berechnen. Dies ist z. B. der Fall bei fast allen (nicht quartären) aromatischen Basen von der Art des Anilins und bei den Säurederivaten von der Art des Harnstoffes. Indessen ist hier ein anderer Weg möglich, ihre Dissociations- und damit auch ihre Affinitätskonstante k zu bestimmen:

Arrhenius[1]) hat nämlich gezeigt, dass das Teilungsverhältnis (die Avidität Thomsens) zweier Säuren (resp. Basen), welche um eine starke Base (resp. Säure) konkurrieren, in wässeriger Lösung bei konstanter Temperatur und Abwesenheit anderer Elektrolyte bestimmt ist durch die Mengen pro Volumeneinheit und die Dissociationskonstanten[2]) der im Gleichgewicht befindlichen Körper. Kann man also die Mengen der im Gleichgewicht befindlichen Körper pro Volumeneinheit durch irgendwelche Eigenschaft derselben [wie Lichtabsorption (Röhmann und Spitzer, Lellmann),

[1]) Diese Zeitschr. 5, 11 ff.

[2]) Dagegen nicht durch diese allein, da sich die Dissociationsgrade mit den Mengen pro Volumeneinheit erheblich gegen einander verschieben können.

elektrische Leitfähigkeit (Walker), Reaktionsfähigkeit für Methylacetatkatalyse (Walker), spezifisches Gewicht und Refraktionsvermögen (Ostwald), Wärmetönung (Thomsen), optisches Drehvermögen (Jellet), Magnetismus (Wiedemann), etc.] bestimmen, so kann man aus diesen Daten oft die Dissociationskonstanten nach den von Arrhenius gegebenen Gleichungen, welche auch die älteren Formen von Guldberg-Waage, Thomsen u. a. mit in sich schliessen, berechnen:

Lellmanns Methode: Diese Aviditätskoëffizienten haben z. B. auch Herr Lellmann und seine Schüler für Basen bestimmen wollen, indem sie das Gleichgewicht zwischen der betr. Base (z. B. Anilin), dem basischen Buttergelb und der Salzsäure spektrometrisch zu bestimmen glaubten. Es wäre dies auch ganz richtig nach Arrhenius ein noch ziemlich einfaches und brauchbares Gleichgewicht zwischen zwei starken Elektrolyten (salzsaures Buttergelb und salzsaures Anilin) und zwei schwachen Elektrolyten (Buttergelb und Anilin). Für diesen Fall müsste das Guldberg-Waagesche Massengesetz gelten. Indessen haben Lellmann und seine Schüler bei ihren Basenmessungen regelmässige und erhebliche Abweichungen von diesem Gesetze gefunden, die aber gerade nach der Dissociationstheorie von vornherein zu erwarten waren:

Lellmann und Gross[1]) weisen nämlich durch ihre Versuche selbst nach, dass auch das Wasser noch als schwacher Elektrolyt am Gleichgewichte teilnimmt, denn das salzsaure Buttergelb wird durch das Wasser recht erheblich in freie Salzsäure und Buttergelb zerlegt. Auch die meisten anderen von ihnen untersuchten Chlorhydride zeigen bekanntlich dieselbe Spaltung in freie Base und Salzsäure mit zunehmender Verdünnung. Es wurde daher in jenen Versuchen thatsächlich ein viel komplizierteres Gleichgewicht beobachtet, als die Verfasser annehmen, nämlich ein Gleichgewicht zwischen drei starken Elektrolyten (Salzsäure, salzsaures Anilin, salzsaures Buttergelb) und drei schwachen (Wasser, Anilin, Buttergelb). Demnach ist es auch kein Wunder, wenn das Guldberg-Waagesche Gesetz nur unter gewissen Bedingungen für dieses System gilt, wenn nämlich ein so grosser Überschuss hydrolytisch abgespaltener Salzsäure existiert, dass die Hydrolyse des salzsauren Buttergelbs verschwindet, wenn also die Konzentration des Chlorhydrides der andern Base so gross ist, dass auch dieses keine allzu störende Hydrolyse erleidet (vgl. S. 213—215 der vorangehenden Arbeit),

[1]) Lieb. Ann. **263**, 297.

aber doch noch genug freie Salzsäure hydrolytisch liefert. Das ist aber nicht der Fall bei jenen Messungen sehr starker Basen oder bei Anwendung relativ zu kleiner Chlorhydridmengen schwacher Basen im Verhältnis zur Verdünnung und zur Buttergelbmenge. Daher konnten denn auch Lellmann und Gross ganz natürlicherweise zuweilen nur bei grosser Chlorhydridkonzentration [1]) Konstanten erhalten und dies gelang ihnen überhaupt nicht bei den nicht oder kaum hydrolysierten Chlorhydriden stärkerer Basen [2]). Es bedurfte daher wohl nicht der Betrachtungen der Verfasser [3]) über „Formänderung der Moleküle“ und „Anziehungskräfte“, um die Ungültigkeit des Guldberg-Waageschen Gesetzes und das „Stärkerwerden der Basen mit fortschreitender Verdünnung“ für ihr System von sechs Körpern zu erklären.

Ebenso dürfte die Theorie des chemischen „Pendels“ [4]) einigen Zweifeln unterliegen, wenn man bedenkt, dass infolge der Existenz freier Säure in alkoholischer Lösung jedenfalls spurenweise Esterbildung eintreten muss, ein bekanntes umkehrbares Zeitphänomen, das zudem noch durch Erwärmen möglichst unterstützt wurde und das natürlich auch die aktiven Mengen in unkontrolierbarer Weise verschiebt. Auch haben die Verfasser die Genauigkeit ihrer Versuche wohl etwas überschätzt.

Ein solches kompliziertes System ist jedenfalls nicht geeignet, kritische Studien über andere längst bewährte Theorieen und Erfahrungen zu gestatten.

Auch bei den Studien an den Säuren mit Helianthin und Xanthol [5]) in wässeriger Lösung muss gerade nach der Dissociationstheorie, wie Arrhenius [6]) bereits längst auch experimentell (am Anilinacetat) nachgewiesen hat, die Hydrolyse auf die Gültigkeit des Guldberg-Waageschen Gesetzes in gesetzmässiger Weise störend einwirken, da Xanthol eine schwache Säure und Helianthin eine schwache Base ist.

Herr Lellmann und seine Schüler hätten daher erst dann zu

---

[1]) Lieb. Ann. **263**, 293. 294.

[2]) Lellmann und Görtz, Lieb. Ann. **274**, 136. — Gross, Dissert. Tübingen, 1891, S. 32.

[3]) Lellmann und Gross, Lieb. Ann. **260**, 287; **263**, 295.

[4]) Lellmann und Görtz, Lieb. Ann. **274**, 123. 124. 153. — Lellmann und Gross, Lieb. Ann. **260**, 270. 274.

[5]) Lellmann und Schliemann, Lieb. Ann. **274**, 161. 156ff.

[6]) Diese Zeitschr. **5**, 17ff.

völlig einwandfreien Resultaten gelangen können, wenn sie einfachere[1]) Systeme und zwar mit sachgemässer Berücksichtigung der elektrischen Verhältnisse studiert hätten, wie z. B. den Zerfall einfacher gefärbter Salze in reinem Wasser.

Hydrolytische Methode: In letzterem Falle hat man ein einfaches Gleichgewicht zwischen Salz, Base, Säure und Wasser, also thatsächlich Verhältnisse, die dem beabsichtigten Systeme Lellmanns (Salz, Base, Säure, Buttergelb) analog wären, wobei freilich das Guldberg-Waagesche Gesetz nur unter gewissen aber bereits von Arrhenius[2]) festgestellten elektrolytischen Bedingungen gilt, wenn nämlich die Säure oder die Base ein starker Elektrolyt ist. Alsdann treten erst so einfache Verhältnisse ein, die Herr Lellmann mit Unrecht seinen Systemen zuschrieb. An Stelle des Buttergelbs tritt eben als Vergleichsbase bei der einfachen Hydrolyse der Chlorhydride das durch seine $(OH)'$-Ionen basisch (und durch seine $H^{\cdot}$-Ionen sauer) fungierende Wasser. Je schwächer die Base eines Chlorhydrides (oder die Säure eines Natriumsalzes) im Verhältnis zum Wasser ist, um so stärker tritt die Hydrolyse ein, ein Prinzip, das wir bereits oben nach dem Vorgange Walkers zur Bestimmung der Affinitätsreihenfolge angewandt haben. (Vergl. S. 315 bis 317.)

Kann man zur Bestimmung der Hydrolyse d. h. der freien Säure- resp. Basen-Menge oder der unzersetzten Salzmenge keine spektrometrischen Methoden anwenden, so kann man sich z. B. zur Bestimmung der hydrolytisch „abgespaltenen" Salzsäure im Gleichgewichtssysteme der Katalyse von Methylacetat oder der elektrischen Leitfähigkeit bedienen. Letztere beiden Methoden hat nun Walker[3]) bereits an einer Reihe von Basen mit Erfolg angewandt. Auch die spektrometrische Methode ist bereits von Lellmann und Gross[4]) in einem einzigen solchen Falle dazu benützt worden, um die Gültigkeit des Guldberg-Waageschen Gesetzes für die Hydrolyse der Chlorhydride schwacher Basen zu erweisen, indem sie nämlich dieses Gesetz für die Hydrolyse von salzsaurem Buttergelb bestätigen konnten, was

[1]) Vergl. Ostwald, Diese Zeitschr. **9**, 592. — Lellmann und Schliemann, Lieb. Ann. **274**, 160. — Siehe auch die sehr richtigen Bemerkungen über Lellmanns Arbeiten: Diese Zeitschrift **11**, 387, sowie Nernst, Theoretische Chemie S. 414. 431; Jahrbuch der Chemie 1892, S. 33.

[2]) Diese Zeitschr. **5**, 17. 22. Auch diese Bedingungen hat Herr Lellmann leider nicht beachtet. Vergl. Lieb. Ann. **274**, 167 mit S. 156 bis 162ff.

[3]) Diese Zeitschr. **4**, 319. Vergl. Shields ibid. **12**, 167.

[4]) Lieb. Ann. **263**, 297.

wiederum nach Arrhenius für diesen Fall[1]) zu erwarten war. Zwar hat Walker dasselbe Gesetz für salzsauren Harnstoff mit Hilfe der Methylacetatkatalyse nachgewiesen, leider aber es unterlassen, die Brauchbarkeit der elektrischen Methode auf dieselbe Weise bei verschiedenen Verdünnungen nachzuweisen, was Lellmann und Görtz[2]) mit Recht vermissen. Ich habe diese Lücke im Folgenden auszufüllen versucht:

Nach Arrhenius[1]) kann man für die Hydrolyse der Chlorhydride folgende Gleichung aufstellen, die Guldberg-Waages Gesetz mitenthält:

$$\frac{k_3}{k_4} = \frac{v(1-x)}{x^2}. \qquad (10)$$

In derselben bedeutet:

v die Verdünnung des Chlorhydrides in Litern pro g-Molekulargewicht,

x den hydrolytischen Zersetzungsgrad in Bruchteilen der Gesamtmenge 1 des Salzes,

k_3 die Dissociations- also auch Affinitätskonstante der schwachen Base des Chlorhydrides,

k_4 die Dissociations- also auch Affinitätskonstante des Wassers.

Die Grösse x lässt sich in der von Walker angegebenen Weise aus der Leitfähigkeit der hydrolytischen Chlorhydridlösung ermitteln nach der bereits in vorausgehender Arbeit[3]) gegebenen Gleichung:

$$M_v = (1-x)\mu_v + x\mu_{HCl}, \qquad (6)$$

woraus folgt:

$$x = \frac{M_v - \mu_v}{\mu_{HCl} - \mu_v} \qquad (6a)$$

und in welcher bedeutet:

M_v die gemessene äquivalente Leitfähigkeit des reinen hydrolytisch gespaltenen Chlorhydrides bei der Verdünnung v,

μ_v die nach dem Gesetze von Kohlrausch und den Messungen (Tab. I und Tab. III A. i.) meiner vorstehenden Arbeit leicht zu berechnenden Werte für die äquivalente Leitfähigkeit desselben nicht hydrolysierten Chlorhydrides,

---

[1]) Diese Zeitschr. 5, 17. — Nernst, ibid. 11, 350.
[2]) Lieb. Ann. 274, 140. [3]) S. 213.

μ_{HCl} die nahezu konstante molekulare Leitfähigkeit der freien Salzsäure, die bei 25°0 zu 383 angenommen wurde.

Mit den so experimentell gemessenen Werten von x können wir auch elektrisch die Gültigkeit der Gleichung (10) d. h. das Massengesetz von Guldberg und Waage für hydrolysierte Chlorhydride prüfen und den Quotienten $\frac{k_3}{k_4}$ bestimmen, welcher angiebt, wievielmal die Base des Chlorhydrides „stärker" ist, als Wasser[1]. Ich gebe hier einige solche Berechnungen meiner Versuche bei 25°00 in Tabellen, die wohl ohne weiteres verständlich sind.

Tab. 44.

Anilinchlorhydrid[2] $C_6H_5NH_2 + HCl$

v	M_v	μ_v	$100x$	$\frac{k_3}{k_4}$
32	99·6	92·1	2·63	45·10³
64	106·2	95·1	3·90	40 „
128	113·7	98·1	5·47	40 „
256	122·0	100·1	7·68	40 „
512	131·8	102·1	10·4	42 „
1024	144·0	103·1	14·4	42 „
			Mittel:	41·10³

Tab. 45.

o-Toluidinchlorhydrid $C_7H_7NH_2 + HCl$

v	M_v	μ_v	$100x$	$\frac{k_3}{k_4}$
32	98·5	89·7	3·07	33·10³
64	105·9	92·7	4·60	29 „
128	114·4	95·7	6·52	28 „
256	123·8	97·7	9·09	28 „
512	135·5	99·7	12·5	29 „
1024	150·2	100·7	17·3	28 „
			Mittel:	29·10³

---

[1] Erwähnt sei noch, dass man aus obigen Gleichungen (10) und (6) leicht ableiten kann, dass bei sehr kleiner Hydrolyse der Verdünnungskoëffizient der Leitfähigkeit $\frac{dM}{dv} = C\sqrt{\frac{k_4}{k_3}}$ ist.

[2] Bereits Arrhenius hat für Anilin aus Walkers Messungen am Anilinacetat den Wert $\frac{k_3}{k_4} = 29 \cdot 10^3$ berechnet. Ich halte indessen meinen höheren Wert für richtiger, da das Anilinacetat rasch veränderlich ist, die hier gemessenen Salze aber nicht. Vergl. Lellmann und Görtz, Lieb. Ann. **274**, 140.

Tab. 46. *m*-Toluidinchlorhydrid $C_7H_7NH_2 + HCl$

v	M_v	μ_v	$100x$	$\frac{k_3}{k_4}$
32	95·7	89·0	2·33	58·10³
64	102·1	92·0	3·51	50 „
128	108·9	95·0	4·83	52 „
256	116·0	97·0	6·60	55 „
512	125·0	99·0	9·03	57 „
1024	135·4	100·0	12·3	59 „
				Mittel: 55·10³

Tab. 47. *p*-Toluidinchlorhydrid $C_7H_7NH_2 + HCl$

v	M_v	μ_v	$100x$	$\frac{k_3}{k_4}$
32	93·6	89·2	1·53	135·10³
64	98·5	92·2	2·19	131 „
128	104·3	95·2	3·16	124 „
256	109·7	97·2	4·34	130 „
512	116·2	99·2	5·90	138 „
1024	124·2	100·2	8·33	135 „
				Mittel: 132·10³

Tab. 48. Betaïnchlorhydrid[1]) $(C_2H_2O_2)(CH_3)_3N + HCl$

v	M_v	μ_v	$100x$	$\frac{k_3}{k_4}$
64	273	103	61·4	0·066·10³
128	308	106	72·9	0·065 „
256	339	108	83·4	0·061 „
512	361	110	90·6	0·059 „
1024	373	111	94·6	0·062 „
				Mittel: 0·063·10³

Die Dissociationskonstante k_3 der Base kann man auch in den üblichen Einheiten annähernd angeben durch Multiplikation der Werte $\frac{k_3}{k_4}$ mit dem allerdings noch zu bestätigenden Werte $k_4 = 2{\cdot}28.10^{-16}$ für die Dissociationskonstante des Wassers[2]).

Eigentlich ist erst die noch bessere Konstanz der Werte $\sqrt{\frac{k_3}{k_4}}$ mit der Konstanz von Lellmanns Wert k vergleichbar. Wenn man bedenkt, dass bei sehr geringer Hydrolyse sich die Versuchsfehler auf den Wert x häufen, so dürfte obige Konstanz der Werte $\frac{k_3}{k_4}$ auch noch in extremen Fällen wohl genügen, um nachzuweisen, dass die

[1]) Das Betaïn ist besonders dadurch interessant, dass es ein „inneres Salz“ ist, also auf derselben Molekel eine positive und eine negative Ladung enthalten dürfte, die sich gegenseitig neutralisieren. Es wäre interessant, zu untersuchen, über wie lange Ketten hinweg diese Neutralisation stattfindet. Eine optische Orientierung der Betaïnlösung zur Strombahn konnte übrigens bisher nicht entdeckt werden.

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **11**, 823. Wijs, Diese Zeitschr. **11**, 492. **12**, 514. — Ostwald, ibid. **11**, 521. — Bredig, ibid. **11**, 829. — Van Laar, ibid. **12**, 742. — Van't Hoff, Berl. Ber. **27**, 19.

elektrische Leitfähigkeitsmessung ein mindestens ebenso gutes Mittel zur Bestimmung der Teilungskoëffizienten etc. nach dem Guldberg-Waageschen Gesetze in der Form von Arrhenius ist, wie die spektrometrische Methode. Herr Walker war also trotz Lellmanns Behauptungen vollauf berechtigt, die Reihenfolge der basischen Affinitätsgrössen auch mit jener Methode festzustellen.

Bereits Lellmann[1]) bemerkt, dass die Übereinstimmung der Reihenfolge zwischen seinen und Walkers Daten sich besser bei sehr hoher Hydrolyse ergiebt, als bei geringer, und vermutet auch, dass die elektrische Leitfähigkeit bei anderen Verdünnungen zuweilen eine andere Reihenfolge[2]) ergeben kann. Thatsächlich konnte ich auch bei schwacher Hydrolyse (s. oben z. B. für Anilin und *o*-Toluidin) zuweilen eine Kreuzung der Verdünnungskurven bemerken.

Den Grund für diese Erscheinung hätte Herr Lellmann an der Hand der Ionentheorie a priori angeben können: Wie bereits Walker[3]) diskutiert und wie ich in der vorangehenden Arbeit dargethan habe, können bei verschwindender Hydrolyse x die Leitfähigkeitswerte μ_v der ungespaltenen Chlorhydride noch erheblich verschieden sein wegen verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen. In der vorangehenden Arbeit wurde z. B. zwischen Chinolin und Pyridin ein solcher Unterschied von 9 Einheiten beobachtet, der natürlich bei schwacher Hydrolyse für zwei verschiedene Chlorhydride auch in den Unterschieden der Werte $\mu_v(1 - x)$ erhalten bleibt und nach Gleichung (6) die ev. entgegengesetzten Unterschiede der Glieder $x.\mu_{HCl}$ nicht nur verdecken, sondern sogar übertreffen kann, so dass bei stärkeren Basen in konzentrierter Lösung die Werte von M_v zuweilen eine andere Reihenfolge annehmen können als die Werte x. Beim Verdünnen mit zunehmender Hydrolyse x aber wächst nun $x \cdot \mu_{HCl}$, während $\mu_v(1 - x)$ abnimmt; daher wird nun erst dieselbe Reihenfolge für M_v und x hergestellt bei grösserer Verdünnung auch bei stärkeren Basen, während die schwachen Basen mit grossen Hydrolysenunterschieden von vornherein die richtige Reihenfolge (also für M_v und x dieselbe) zeigen.

Somit sind die obigen anscheinend widersprechenden Befunde Lellmanns und Walkers nur ein neuer Beweis für die Nützlichkeit der konsequent durchgeführten Ionentheorie auch bei scheinbar komplizierten Erscheinungen. Auch sei darauf hingewiesen, dass die

---

[1]) Lieb. Ann. **260**, 280. [2]) Lieb. Ann. **274**, 140.

[3]) Diese Zeitschr. **4**, 337.

Reihenfolge obiger Basen dieselbe ist, die Lellmann und Gross fanden, wenn es auch aus den oben angegebenen Gründen durchaus nicht feststeht, dass die Messungen der letztgenannten Forscher in allen Fällen die richtige Reihenfolge ergeben haben. Diese kann erst, wie gesagt, an einem von den erwähnten Störungen freien Systeme festgestellt werden, und an einem solchen werden dann sicherlich wertvolle Resultate auch mit der spektrometrischen Methode erhalten werden, wie die schöne Arbeit von Röhmann und Spitzer[1]) beweist.

Die elektrische Methode ist aber von zweifelloser Brauchbarkeit, solange die Hydrolyse gross genug ist, um die Differenzen zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten und die geringen Wägungs- und Messungs-Fehler zum Verschwinden zu bringen, was fast immer erreicht werden kann, oder sobald man diese Differenzen der Wanderungsgeschwindigkeiten bestimmen kann. (Vergl. S. 213—215. 231 der vorang. Abhandl.) Allerdings scheint letzteres bei den stärkeren Basen der Walkerschen Arbeit (ungefähr von Chinaldin bis Pyridin) bei der leider einzigen gemessenen Verdünnung nicht immer geschehen zu sein, da Walker die letztgenannten Fehlerquellen unterschätzt und daher auch Abweichungen seiner Messungen für M_v von den meinen vorkommen. Eine Revision dieser Werte wäre daher mit einer Bestimmung von $\frac{k_3}{k_4}$ in verschiedener Verdünnung zu verknüpfen. Leider muss ich hier meine Untersuchungen abbrechen.

Schluss.

Die allgemeinen Resultate (mit Ausschluss der speziellen) dieser Arbeit sind ungefähr folgende:

1. Auch die Basen folgen der von Ostwald aus der Ionentheorie abgeleiteten Verdünnungsformel.

2. Bei den aliphatischen Aminen sind im allgemeinen die quartären Basen (mit Annahme des Betaïns) bereits nahezu im Maximum der elektrolytischen Dissociation, also auch der Affinitätsgrösse. Mittelstark sind die sekundären Basen, schwächer als diese stets die primären und tertiären aliphatischen Amine.

3. Phosphonium-, Arsonium-, Stibonium-, Sulfinium-, Tellurinium-Basen sind ebenfalls äusserst stark, äusserst schwach dagegen Zinn- und Quecksilberbasen.

---

[1]) Ber. 24, 3010.

4. Die untersuchten aliphatischen Diamine sind auffallenderweise um so schwächer, je „näher“ sich die beiden Amidogruppen stehen. Dieser Umstand wurde als Beweis für die Existenz auch der (negativierenden) zweiten Ammoniumhydroxydgruppe ($NH_3.OH$) betrachtet.

5. Bei Isomeren und Metameren wurden, wie bei den Säuren, oft enorme Einflüsse der Konstitution festgestellt (z. B. für Benzylamin — Toluidine, Butylamine — Tetramethylammoniumhydroxyd).

6. Für die basischen Chlorhydride der Diamine wurde sowohl durch die Leitfähigkeit des basischen Salzes wie durch die Hydrolyse des Dichlorhydrides der Satz Ostwalds bestätigt, dass die basischen Eigenschaften der Monosalze mit zunehmender Entfernung der beiden Amidogruppen resp. der beiden elektrischen Ladungen voneinander zunehmen.

7. Es wurde nachgewiesen, dass zur Bestimmung der Hydrolyse von Chlorhydriden die Messung der elektrischen Leitfähigkeit brauchbare Daten liefert, aus welchen man mittels des von Arrhenius modifizierten Gesetzes von Guldberg und Waage die Affinitätskonstanten sehr schwacher Basen (von der Art des Anilins, Pyridins, Harnstoffes etc.) berechnen kann. Die Einwände Lellmanns und seiner Schüler gegen diese Methode wurden teils widerlegt, teils auf einige geringe und leicht zu beseitigende Vernachlässigungen Walkers bei der Verwertung der Methode zurückgeführt.

8. Es wurde aus längst bekannten Thatsachen (Hydrolyse, Massenwirkung u. a.) dargethan, dass die bisherigen spektrometrischen Daten Lellmanns und seiner Schüler zur Messung von Affinitätsgrössen nicht einwandfrei sind, dass aber auch die spektrometrische Methode bei sachgemässer Anwendung namentlich auf das Studium der Hydrolyse eine gute Ausbeute verspricht. Es wurde u. a. gerade auch an den von Lellmann und seinen Schülern beobachteten aber nicht richtig gedeuteten scheinbaren Anomalieen gezeigt, dass bis jetzt nur die moderne elektrische Affinitätslehre die Gesamtheit der oft recht komplizierten Erscheinungen umfasst.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, für das meinen vorliegenden Untersuchungen allezeit bewiesene freundliche Interesse und für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen!

Leipzig, Physik.-chemisches Laboratorium.

Beiträge zur Kenntnis der photochemischen Wirkung in Lösungen.

Von

Max Roloff.

Die Entwicklung der physikalischen Chemie in den letzten Jahrzehnten hat über die Vorgänge in gasförmigen und flüssigen Reaktionsgemischen so zahlreiche und wichtige Aufklärungen gebracht, dass man wohl auch von nicht zu ferner Zeit eine Förderung unserer Einsicht in die rätselhaften Erscheinungen der photochemischen Wirkung wenigstens bei gasförmigen und flüssigen Systemen erhoffen darf. Auf eine Behandlung der praktisch grade besonders wichtigen Lichtwirkung in festen Systemen müssen wir leider auch gegenwärtig noch verzichten, da unsere Kenntnis über Konstitution und Veränderungen derselben noch auf gar zu schwachen Füssen ruht.

Im Folgenden soll nun der Versuch gemacht werden, durch eingehende Betrachtung einiger typischer Lichtreaktionen in flüssigen Systemen Anhaltspunkte für eine künftige theoretische Behandlung derselben zu gewinnen.

Versuchen wir zunächst, uns in der Fülle des bereits vorliegenden Beobachtungsmaterials etwas zu orientieren. Von der Betrachtung ausgeschlossen werden sollen von vornherein die mehr photophysikalischen Vorgänge, wie z. B. die Beförderung und Modifikation des Krystallisationsprozesses durch Belichtung[1]), die Polymerisationserscheinungen[2]) und Verwandlungen in allotrope Modifikationen etc. Wir beschäftigen uns vielmehr ausschliesslich mit den photochemischen Prozessen, die sich im Gegensatz zu den vorigen zwischen verschiedenen Substanzen abspielen. Unter diesen glaube ich zwei Hauptgattungen unterscheiden zu können:

1. Reaktionen, bei denen ein Metall aus einer höherwertigen in eine niedere Verbindungsstufe übergeht.

---

[1]) Chastaing, Ann. chim. phys. 1877, S. 145. — Becquerel, De la Lumière II, 46.

[2]) z. B. Polymerisation des Vinylbromürs: D. Looff, Chem. Centrbl. 565. 1880.

Hierher gehören die zahlreichen sogenannten Reduktionserscheinungen, deren wohl beinahe vollständige Aufzählung man bei Eder (Handbuch der Photographie) findet. Hier mögen nur einige der wichtigsten in Kürze angeführt werden:

Eisenoxydsalze (besonders Ferrioxalat[1]), Ferricitrat, Ferritartrat[2]), Ferricyankalium[3]), auch Ferrichlorid in alkoholischer und ätherischer Lösung) gehen bei Belichtung in die entsprechenden Oxydulverbindungen über.

Quecksilberoxydsalze (Merkurichlorid[4]), -oxalat, -nitrat, -benzoat, -tartrat etc.) desgleichen in die Oxydulverbindungen.

Kupferchlorid in alkoholischer und ätherischer Lösung zu Kupferchlorür, auch Fehlingsche Lösung[5]) wird zersetzt.

Silbersalze (-chlorid, -oxyd, -karbonat, -oxalat, -tartrat, -nitrat, -citrat, -benzoat etc.) bilden Subchloride, Suboxyde etc.[6]).

Goldchlorid, Goldoxalat etc. werden reduziert[7]).

Chromate werden zu Chromoxydsalzen reduziert[8]).

Molybdänsäure wird blau unter Bildung niederer Oxyde[9]).

Uransalze (-oxalat[10]), -sulfat, -tartrat, -chlorid[11])) werden reduziert.

Wismutsalze desgleichen[12]).

2. **Reaktionen, bei denen ein Metalloid (besonders Sauerstoff, Halogene) aus dem molekularen (elektrisch neutralen) Zustand in den eines elektrisch geladenen Ions übergeht (das entweder frei bleiben oder sich mit einem positiven Ion zu einem neutralen Molekül zusammensetzen kann).**

Chlor und Wasserstoff vereinigen sich zu Salzsäure[13]).

Halogene wirken zersetzend auf Wasser und viele organische Substanzen (Methan, Äthylen, Essigsäure, Alkohol, Oxalsäure, Benzol, Naphthalin etc.)[14]).

---

[1]) Draper, Phil. Mag. **15**, S. 161.

[2]) Eder, Wien. Akad. Ber. [2]. 1882,

[3]) A. Vogel, Chem. Centralbl. 1871. S. 144.

[4]) Boullay, Wien. Akad. Ber. (2) 1880. S. 636.

[5]) Fehling, Ann. chim. pharm. **72**, S. 106.

[6]) H. W. Vogel, Pogg. Ann. **119**, S. 497; Morren, Jahrb. d. Chem. 1867. S. 110.

[7]) Creuzburg, Journ. f. pr. Chem. **10**, S. 380.

[8]) Kopp, Chem. Centralbl. 1865. S. 383. — Eder, Journ. f. pr. Chem. 1879. S. 294.

[9]) Phipson, Jahrb. d. Chem. 1863. S. 101.

[10]) Niepce und Corvisart, Ann. chim. pharm. **113**, S. 114.

[11]) Liesegang, Phot. Arch. 1865. S. 1.

[12]) Liesegang, Phot. Arch. 1893. S. 178.

[13]) Gay-Lussac und Thénard, besonders Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **100**, S. 43. [14]) Wilson, Jahrb. der Chemie 1859. S. 34.

Die Vereinigung des atmosphärischen Sauerstoffs mit Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Verbindungen wird befördert (z. B. des Benzols, der Äther, Aldehyde, Öle[1]) etc.).

Weitere Litteraturangaben finden sich bei Eder (Handbuch der Photographie). Besonders zu erwähnen sind auch noch die Untersuchungen von Chastaing[1]) über Oxydation von Eisenhydroxyd, Manganhydroxyd, Arsentrioxyd, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff.

Es soll nun in der vorliegenden Arbeit aus jeder der beiden Gruppen ein für die experimentelle Untersuchung sowie für die theoretische Diskussion möglichst günstiger Fall ausgewählt und eingehender behandelt werden.

I. Abschnitt.

Einwirkung des Lichts auf oxalsaures Quecksilberoxyd in wässeriger Lösung.

Unter den Reaktionen der ersten Gruppe erschien mir für meine Zwecke besonders geeignet das bereits von Eder[2]) untersuchte und zu photometrischen Zwecken verwendete Gemisch[3]) von Quecksilberchlorid mit Ammoniumoxalat. Einmal ist nämlich die sich hierin abspielende Umsetzung eine der wenigen reinen Lichtreaktionen, bei denen die Insolation nicht nur beschleunigend wirkt, sondern nahezu unerlässliche Bedingung ist, und dann fallen hier die Erscheinungen der hydrolytischen Dissociation fast gänzlich fort, die bei vielen derartigen Umsetzungen (Eisenoxalat, Wismutchlorid etc.) störend eingreifen. Schliesslich sind grade hier die schon erwähnten sehr wertvollen Vorarbeiten von Becquerel und von Eder vorhanden.

Nach Eders Anschauung besteht die Reaktion in der Reduktion des Quecksilberchlorides zu Chlorür und stellt sich dar durch das Schema:

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,NH_4Cl.$$

Diese rein chemische Beziehung soll und kann nun aber keinerlei Anspruch darauf machen, den Reaktionsmechanismus zu erklären. Es ist ja auch nach den modernen Theorieen von vornherein einleuchtend, dass

---

[1]) Chastaing, Ann. chim. phys. 1877. S. 145.

[2]) Eder, Wien. Akad. Ber. (2). 1879; auch Becquerel, La lumière II, 69.

[3]) sogen. „Edersche Lösung". In 3 Liter H_2O sind gelöst: 80 g $(NH_4)_2C_2O_4$, 50 g $HgCl_2$.

in der Ederschen Lösung keineswegs nur Quecksilberchlorid und Ammonoxalat, sondern noch eine ganze Anzahl andrer Molekül- und Ionengattungen vorhanden sind, zwischen denen sich die Reaktion ebensogut auch abspielen kann. Der erste Schritt bei unseren Versuchen, in die in der Lösung statthabenden Vorgänge einzudringen, wird daher in einer Aufklärung über:

Die ursprüngliche Zusammensetzung des Reaktionsgemisches

bestehen müssen. Auffällig ist vor allem die Thatsache, dass aus dem Gemisch kein Quecksilberoxalat ausfällt, da beide Oxalate (sowohl Merkuri- als Merkurosalz) sehr wenig löslich sind und also beim Zusammentreffen eines gelösten *Hg*-Salzes mit einem löslichen Oxalate niedergeschlagen werden müssten, wie dies auch in der That beim Vermischen von Merkurinitrat mit Ammonoxalat in wässriger Lösung geschieht. Dass nun hier im Ederschen Gemisch kein Oxalat ausfällt, beruht auf der Bildung von löslichen Doppelverbindungen. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man zu einer wässerigen Suspension des unlöslichen Merkurioxalates Salzsäure oder ein Alkalichlorid zusetzt. Das Merkurioxalat geht dann leicht und vollständig in Lösung.

Die Existenz einer Doppelverbindung wurde dann auch noch direkt vermittelst der Siedepunktsmethode nachgewiesen, und zwar in der gleichen Weise, wie dies Le Blanc und Noyes[1]) mit der analogen Gefrierpunktsmethode ausgeführt haben. In einer Portion Wasser, die im Beckmannschen Apparat bei 753·4 mm Druck zum Sieden erhitzt war, wurden successive Portionen von Ammonoxalat eingetragen, die — auf 1000 g Lösungsmittel umgerechnet — in der ersten Spalte der folgenden Tabelle 1 verzeichnet sind; Spalte 2 giebt die sodann in 1000 g Wasser vorhandene Anzahl (n_1) Gramm-Moleküle Ammonoxalat (Molekular-Gewicht = 124); Spalte 3 giebt die beobachtete Siedepunktserhöhung dT; Spalte 4 die hieraus nach der Formel $n_2 = \frac{dT}{0{\cdot}52}$ berechnete Anzahl der in Lösung befindlichen Gramm-Moleküle.

Tabelle 1.

m = g-Salz in 1000 H_2O	$n_1 = \frac{m}{124}$	dT	$n_2 = \frac{dT}{0{\cdot}52}$
5·53	0·0446	0·038	0·0731
16·64	0·1342	0·122	0·2346
27·15	0·2190	0·178	0·3455

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 385.

Dass die thatsächlich gefundenen n_2 erheblich grösser sind als die berechneten Werte n_1, erklärt sich aus der teilweisen Dissociation der Ammonoxalatmoleküle in je drei Ionen. Ausdrücklich zu bemerken ist noch, dass die obigen dT wegen der unsicheren Thermometereinstellung nur näherungsweise bestimmt werden konnten. Zu der siedenden Lösung von Ammonoxalat wurden dann Portionen von Quecksilberchlorid [1]) zugesetzt, die sich (auf 1000 g Lösungsmittel umgerechnet) in der ersten Spalte der Tabelle 2 eingetragen finden; Spalte 2 enthält die entsprechende Anzahl ν_1 der in 1000 g Wasser gelösten Gramm-Moleküle Sublimat; Spalte 3 die beobachtete Erhöhung dT des Siedepunktes über die Siedetemperatur des reinen Wassers; Spalte 4 die hieraus berechnete Gesamtanzahl ν_2 der in Lösung befindlichen Gramm-Moleküle (Ammonoxalat, Sublimat etc.).

Tabelle 2.

m = g-Salz in 1000 H_2O	$\nu_1 = \frac{m}{271}$	dT	$\nu_2 = \frac{dT}{0{\cdot}52}$
1·20	0·0044	0·102	0·1962
3·21	0·0118	0·114	0·2192
6·60	0·0244	0·117	0·2250
18·03	0·0665	0·121	0·2327
27·39	0·1011	0·131	0·2519

Man berücksichtige, dass bereits vor dem Eintragen des Sublimats mindestens 0·219 Gramm-Moleküle in Lösung waren, also nachher bei normalem Verhalten mindestens $0{\cdot}219 + \nu_2$ Gramm-Moleküle hätten vorhanden sein müssen. Dass die Zahlen ν_1 nun weit hinter diesen berechneten Werten zurückbleiben, beweist, dass die Anzahl der Moleküle durch Zusatz von Sublimat nicht nur nicht vermehrt, sondern sogar vermindert wird, dass also eine Zusammenlagerung zu Doppelmolekülen stattfindet.

Über die Zusammensetzung dieser Doppelverbindung ist aus den vorstehenden nur unsicheren Zahlen nichts zu schliessen. Eine Vorstellung über ihre Konstitution können wir jedoch auf anderem Wege gewinnen. Le Blanc und Noyes [2]) haben nämlich nachgewiesen, dass die Löslichkeitserhöhung des Quecksilberchlorids durch Zusatz von Salzsäure auf der Bildung von Säuren der Formen: $H_2(HgCl_2)Cl_2$, $H_2(HgCl_2)_2Cl_2$ etc. beruht. Es liegt nun die Vermutung nahe, dass

[1]) Dass Quecksilberchlorid allein sich annähernd normal verhält, beweisen die Versuche von Beckmann: Diese Zeitschr. **6**, 460.

[2]) Diese Zeitschr. **6**, 385.

sich in der Ederschen Lösung durch Zusammentritt von $HgCl_2$ und $(NH_4)_2C_2O_4$ analoge Verbindungen bilden, wie $(NH_4)_2$-$(HgC_2O_4)Cl_2$, $(NH_4)_2(HgC_2O_4)_2Cl_2$ etc. Hierfür sprechen in der That die Löslichkeit des Merkurioxalates in NH_4Cl, sowie die Vergrösserung der Löslichkeit des Sublimats durch Einwerfen festen Ammonoxalates.

Zur ungefähren Orientierung über den elektrolytischen Zerfall dieser Quecksilberoxalatchlorwasserstoffsäure (künftig als Q-Säure bezeichnet!) wurde deren Leitfähigkeit untersucht. In eine Quantität 0·05 fach normaler Salzsäure von 17° wurden successive Portionen festen Merkurioxalates eingetragen, die sich darin unter Bildung von Q-Säure lösten. Die unter Zugrundelegung der Werte von Kohlrausch für HCl[1]) bestimmten Leitvermögen zeigen einen stetigen geringen Abfall mit Zunahme der Q-Säure.

Tabelle 3.

Normal-Gehalt an HCl	Normal-Gehalt an HgC_2O_4	$K_{17}.10^8$
0·05	0·0	166·6
	0·0019	161·8
	0·0033	157·0
	0·0054	152·6
	0·0100	140·3
0·0	gesättigt	1·6

Die Verhältnisse scheinen hier analog zu liegen wie bei der H_2HgCl_4, deren elektrolytischen Zerfall Le Blanc und Noyes als ebenso stark wie bei der HCl aus der katalytischen Wirkung auf Methylacetat berechneten. Die Leitfähigkeit ergab jedoch gleichfalls einen etwas geringeren Wert, was Le Blanc und Noyes durch eine Komplizierung des negativen Ions und daraus folgende Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit zu erklären suchten.

Untersuchung des Reaktionsvorganges.

Wir haben im vorigen nachgewiesen, dass im Ederschen Gemisch Salze der Quecksilberoxalatchlorwasserstoffsäuren vorhanden sind. Wie die innere Konstitution derselben nun auch beschaffen sein mag, jedenfalls sind sie zum Teil in ihre Komponenten (NH_4Cl, $HgCl_2$, HgC_2O_4, $(NH_4)_2C_2O_4$ etc.) zerfallen. Daneben sind sie, wie auch jede einzelne der Komponenten, elektrolytisch dissociiert. Ein ungefährer Überblick über die anfängliche Zusammensetzung des Reaktionsgemisches scheint

[1]) Wied. Ann. **26**, 190.

mir hiermit gegeben — wenigstens soweit es für die folgenden Betrachtungen von Wichtigkeit ist.

Wir wenden uns nunmehr zu der Reaktion selbst und wollen zunächst zu entscheiden suchen, ob die Lichtreaktion sich zwischen den komplexen Molekülen oder zwischen den Ionen abspielt. Der hierbei einzuschlagende Weg ist der, dass auf irgend welche Weise (z. B. Zusatz anderer dissociierter Substanzen) der Dissociationsgrad, mithin die Menge der in Lösung befindlichen Ionen variiert und der Einfluss dieser Änderung auf den Reaktionsverlauf beobachtet wird. Es ergaben sich folgende Resultate:

1. Zusatz von *H*-Ionen. Wird zum Ederschen Gemisch eine Säure zugesetzt, so findet teilweise Bildung von freier *Q*-Säure und von Oxalsäure statt. Da die *Q*-Säure (nach Analogie der HCl) ebenso stark dissociiert ist, wie ihr NH_4-Salz, so findet keine wesentliche Änderung der Menge *Q*-Ionen statt. Die Oxalsäure hingegen ist weniger dissociiert als das Ammonoxalat und besonders durch Gegenwart der stärkeren *Q*-Säure sowie der zugesetzten Säure wird sie noch erheblich zurückgedrängt. Die Anzahl der Oxal-Ionen[1]) wird also vermindert und zwar um so mehr, je stärker die zugesetzte Säure ist.

Der Einfluss des Säurezusatzes auf die Lichtwirkung wurde in folgender Weise untersucht: Vier gleiche Reagiercylinder mit je 50 cc Ederscher Lösung und verschiedenen Säurezusätzen wurden nebeneinander gleich lange dem diffusen Tageslichte ausgesetzt. Das niedergeschlagene Quecksilberchlorür wurde in Goochschen Tiegeln[2]) aufgefangen, bei 100° getrocknet und gewogen. Da nun die Reaktion im Dunkeln nahezu gar nicht vor sich geht, so ist der Gesamtumsatz als Lichtwirkung anzusprechen. Die in der gleichen Zeit bei identischer Beleuchtung ausgeschiedenen Mengen $HgCl$ können sonach als Vergleichsmassstab der Lichtwirkungen benutzt werden (Tab. 4 und 5).

Wie sich aus den umstehenden Zahlen ergiebt und wie im Falle der HCl übrigens schon von Eder konstatiert wurde, wird die Lichtwirkung durch die Gegenwart von Säuren erheblich herabgesetzt, und zwar ist die Verminderung um so grösser, je mehr

---

[1]) Bei der Dissociation der Oxalsäure treten bekanntlich die beiden negativen Ionenarten auf: $\overline{C_2O_4H}$ und $\overline{\overline{C_2O_4}}$. Da es indessen für die Darstellung des Reaktionsmechanismus ziemlich unwesentlich ist, welche von beiden Gattungen man als daran beteiligt annimmt, so soll vorläufig nicht zwischen ihnen unterschieden werden.

[2]) Vergl. hierüber Th. Paul, Zeitschr. f. anal. Chemie (5) **31**, 537.

und je stärkere Säure zugesetzt wurde. Bei der HNO_3 superponiert sich noch ein beschleunigender Einfluss der NO_3-Ionen (hierüber S. 335).

Tabelle 4.

Normalgehalt an $HgCl_2 = 0.055$
„ an $(NH_4)_2C_2O_4 = 0{\cdot}191$

Normalgehalt des Säurezusatzes	ausgeschiedene g-Mol. $HgCl$
0·09 HCl	142·8 144·1
0·09 HNO_3	159·6 155·4
0·09 CH_3COOH	149·6 148·6
kein Zusatz	151·9 151·0

Tabelle 5.

Normalgehalt an $HgCl_2 = 0{\cdot}03$
„ an $(NH_4)_2C_2O_4 = 0{\cdot}11$

Normalgehalt des Säurezusatzes	ausgeschiedene g-Mol. $HgCl$
0·5 HCl	1·5 0·2
0·5 HNO_3	30·5 31·8
0·5 $C_2O_4H_2$	9·5 9·2
kein Zusatz	179·7 181·6

Kommt im Ederschen Gemisch an Stelle des Ammonoxalates überhaupt lauter freie Oxalsäure zur Verwendung, so finden ganz analoge Verhältnisse wie oben statt. Die Anzahl der Q-Ionen bleibt dieselbe, die der Oxal-Ionen wird bedeutend vermindert. Dass auch die Lichtwirkung eine weit geringere ist als im normalen Gemisch, wurde bereits von Eder beobachtet. Die Tetra-Oxalate stehen hinsichtlich der Dissociationsverhältnisse wie auch der Lichtwirkung in der Mitte zwischen beiden Fällen.

2. Zusatz von Cl-Ionen. Wird z. B. Chlorkalium in das Edersche Gemisch hineingebracht, so findet teilweise Umsetzung zu NH_4Cl und $K_2C_2O_4$ statt. Es drängen sodann die beiden Chloride NH_4Cl und KCl 1. die beiden entsprechenden Oxalate zurück — Verminderung der Oxal-Ionen — 2. das $HgCl_2$ zurück — Verminderung der Hg-Ionen —; das in Lösung vorhandene Ammoniumsalz der Q-Säure erfährt keine wesentliche Beeinflussung.

Tabelle 6.

Normalgehalt an $HgCl_2 = 0{\cdot}061$
„ „ $(NH_4)_2C_2O_4 = 0{\cdot}21$.

g KCl in 50 g H_2O	ausgeschiedene g-Moleküle $HgCl$
0	164·0
0	167·3
0·0972	131·1
0·1857	99·3
0·3592	83·4
0·8122	52·0

Die Lichtwirkung nimmt mit der zugesetzten Menge *KCl* ab, wie aus Tabelle 6 hervorgeht.

Bei Zusatz von viel *KCl* wird das Gemisch nahezu unempfindlich. Vollkommen ist dies bei Gegenwart von sehr viel *HCl* der Fall, wo noch die schwächende Wirkung der *H*-Ionen hinzukommt.

3. Zusatz von NO_3-Ionen. Wird z. B. HNO_3 oder KNO_3 hinzugesetzt, so findet analog wie bei *HCl* oder *KCl* eine Verminderung der Oxalionen statt. Anders liegt es hier aber mit der Änderung des Gehaltes an *Hg*-Ionen. Das KNO_3 setzt sich mit $HgCl_2$ teilweise um zu $Hg(NO_3)_2$ und *KCl*. Während nun einerseits das *KCl* das $HgCl_2$ zurückdrängt, so ist doch das neugebildete Merkurinitrat erheblich stärker dissociiert und bei geringem Zusatz an KNO_3 kommen auf diese Weise mehr *Hg*-Ionen in Lösung. Bei stärkerem Zusatz von KNO_3 wird dann auch das $Hg(NO_3)_2$ mehr zurückgedrängt und die Zahl der *Hg*-Ionen nimmt wieder ab. Man erhält somit eine Vermehrung der *Hg*-Ionen bis zu einem Maximum und darauffolgende Abnahme. Der Dissociationszustand des *Q*-sauren Ammoniums wird auch hier nur unerheblich beeinflusst.

Über die Änderung der Lichtwirkung wurden folgende Versuche angestellt:

Tabelle 7.

g KNO_3 in 50 cc Ederscher Lösung	g-Molekül *HgCl*
0	131·4
0	135·9
0·1436	156·8
0·3794	178·7
0·8108	185·0
1·2876	162·0

Tabelle 8.

g KNO_3 in 50 cc Ederscher Lösung	g-Molekül *HgCl*
0	54·4
0	55·3
0·3176	75·2
0·7524	80·3
0·8620	81·0
0·9323	88·8
1·0021	96·9
1·3020	86·2

Wir sehen, dass die Lichtwirkung durch geringe Zusätze von KNO_3 vergrössert wird und bis zu einem Maximum ansteigt. (Die Lagen der Maxima in beiden Reihen sind übrigens wegen der verschiedenen Versuchsbedingungen nicht vergleichbar.) Diese den NO_3-Ionen spezifische beschleunigende Wirkung lernten wir auch bereits früher beim Zusatz von HNO_3 kennen, wo sie sich über die verzögernde Wirkung der *H*-Ionen superponierte.

Schlussfolgerungen.

Die bisher gewonnenen Erfahrungen können wir in folgende Resultate zusammenfassen:

I. Zwischen den undissociierten Molekülen oder innerhalb derselben spielt sich die lichtempfindliche Reaktion nicht zum wesentlichen Teile ab, denn alle Zusätze, welche die Dissociation befördern, beschleunigen die Reaktion und umgekehrt. Dass ferner die Reaktion sich **überhaupt nicht** hier abspielt, ist daraus zu folgern, dass bei fast gänzlicher Zurückdrängung der Dissociationen durch viel *KCl* (oder noch besser *HCl*) das Gemisch unempfindlich gegen Licht wird.

II. Die Frage ist nun, welche Ionengattungen sich an der Reaktion beteiligen. Hierüber folgendes: Weil die Umsetzung in der Reduktion irgend einer der in Lösung befindlichen Merkuri-Verbindungen besteht, so kommen überhaupt nur solche resp. deren Ionen in Betracht d. h. also *Q*-, *Hg*-, *Cl*- und Oxal-Ionen.

1. Die *Q*-Ionen sind jedenfalls nicht wesentlich beteiligt, denn geringe Zusätze von *HCl* oder *KCl* ändern ihre Zahl nur wenig, während doch ein grosser Einfluss auf die Reaktion erwiesen wurde.

2. Auch die *Cl*-Ionen sind unbeteiligt. Ihre Vermehrung bedingt sogar eine erhebliche Verzögerung des Umsatzes.

3. Die *Hg*-Ionen sind wesentlich beteiligt, denn eine Vermehrung derselben (mittels KNO_3) beschleunigt, eine Verminderung (mittels *KCl*) verzögert den Verlauf.

4. Die Oxal-Ionen sind ebenfalls beteiligt, denn ihre Vermehrung wirkt befördernd.

Es ist demnach wohl die einfachste und wahrscheinlichste Annahme, dass das Licht auf die Merkuri- und auf die Oxal-Ionen einwirkt. Die Reaktion wäre somit aufzufassen als die Reduktion des Merkuri-Oxalats in dissociiertem Zustande:

$$2\overset{++}{Hg} + \overset{-\,-}{C_2O_4} = 2\overset{+}{Hg} + 2CO_2.$$

Das gebildete $\overset{+}{Hg}$-Ion fällt dann aus unter Vereinigung mit einem $\overset{-}{Cl}$-Ion zu unlöslichem *HgCl*. Also werden von zwei $\overset{++}{Hg}$-Ionen je ein Quantum + Elektrizität zu einem $\overset{-\,-}{C_2O_4}$-Ion transportiert und geben dort zwei neutrale CO_2-Moleküle, und dieser Elektrizitätsaustausch wird durch Belichtung befördert.

Es spricht durchaus nicht gegen diese Auffassung, dass nur wenig *Hg*- und C_2O_4-Ionen in Lösung sind, denn durch Zerfall der Doppel-

verbindung werden solche Ionen immer wieder neu gebildet. Die Q-Säure dient also gewissermassen als Reservoir der aktiven Ionen. Für die Deutung des Vorganges als Reduktion des Merkurioxalates spricht auch noch, dass dies die einzige der in Lösung befindlichen Substanzen ist, für die eine nennenswerte Lichtempfindlichkeit bereits beobachtet wurde.

Nimmt man — bei Gegenwart freier Säure — auch die $\overline{HC_2O_4}$-Ionen als wirksam an, so würde sich die Umsetzung wohl so darstellen:

$$2\overset{++}{Hg} + 2\overset{-}{HC_2O_4} = 2\overset{+}{Hg} + C_2H_2O_4 + 2CO_2,$$

was ja im wesentlichen auf die gleiche Beziehung wie oben herauskommt.

Ganz analog wie beim Quecksilber liegen die Verhältnisse übrigens beim Eisen, wo leider die hydrolytische Dissociation störend eingreift. Lemoine[1]) hat Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit eines Gemisches von Eisenchlorid und Oxalsäure angestellt und auch hier konstatiert, dass die Reaktionskonstante mit der Verdünnung d. h. also mit der Dissociation der Komponenten wächst. Auch hier ist ferner die Lichtempfindlichkeit wohl beim Oxalate, nicht aber beim Chloride bekannt.

Ähnlich wie das Oxal-Ion wirken auch andre + Elektrizität entziehende (reduzierende) Substanzen, wie schon Eder beobachtet hat. Einer näheren Prüfung unterzogen habe ich nur noch die Ionen der ersten Fettsäuren:

Ameisensäure. Das Merkuriformiat zerfällt analog wie das Oxalat. Dieser Fall hat zwar den grossen Vorzug, dass das Merkuriformiat leicht löslich ist, also die Komplikation mit den Doppelverbindungen fortfällt. Die Reaktion ist jedoch nur zum kleineren Teile (etwa $^1/_8$) als Lichtwirkung anzusehen.

Essigsäure. Die Umsatzgeschwindigkeit ist hier noch geringer und zum noch kleineren Teile Wirkung des Lichts.

Die Edersche Lösung als photometrische Flüssigkeit.

Wie schon erwähnt wurde, hat Eder das Quecksilberchlorid-Ammonoxalat-Gemisch zu photometrischen Zwecken benutzt, indem er die Lichtwirkung dem ausgeschiedenen Kalomel proportional setzte. Streng genommen ist dies freilich nicht richtig, insofern sich die Lösung erschöpft und mit den aktiven Massen auch die Umsetzungsgeschwindigkeit geändert wird. Eder hat dies auch richtig erkannt und hat eine Korrektionstabelle aufgestellt, die diesem Umstand Rechnung tragen soll.

[1]) Compt. rend. **112**, 1124. 1891.

Ganz ausser acht gelassen hat Eder jedoch, dass auch die gebildeten Reaktionsprodukte den gleichmässigen Verlauf der Umsetzung erheblich beeinträchtigen. Vor allem ist die statthabende Vermehrung des Ammoniumchlorids zu berücksichtigen, wodurch die Dissociation des noch vorhandenen $HgCl_2$ und $(NH_4)_2C_2O_4$ immer mehr zurückgedrängt wird, und so die Masse der aktiven Hg- und C_2O_4-Ionen schneller abnimmt, als der Konzentrationsverminderung proportional wäre. Der Einfluss des $HgCl$ auf den Reaktionsverlauf ist unerheblich, weil nur ganz minimale Mengen davon in Lösung sind. Eine wichtige Rolle spielt dasselbe jedoch bei der photochemischen Induktion, die hier schon von Eder beobachtet und dahin gedeutet wurde, dass sich die Lösung erst mit $HgCl$ sättigen muss, ehe solches ausgeschieden werden kann. Ein diesbezüglicher Versuch ergab auch thatsächlich, dass eine vorher mit festem $HgCl$ geschüttelte Lösung sich bei Belichtung fast momentan trübte, jedenfalls erheblich vor einer nicht mit $HgCl$ gesättigten.

Als weiteres Reaktionsprodukt entsteht Kohlensäure, die zum Teil gelöst bleibt. Bei Untersuchung des Einflusses derselben ergab sich nun, dass die CO_2 eine erhebliche beschleunigende Wirkung auf die Reaktion ausübt. Nachstehende Tabellen geben die Versuchsresultate. Es wurden in 6 Reagiercylinder je 50 cc Ederscher Lösung dem diffusen Tageslicht genau gleich lange Zeit ausgesetzt. Durch die Gläser 1 und 2 wurde eine halbe Stunde vorher und während der ganzen Belichtung ein Strom von CO_2 geleitet, ebenso ein Luftstrom durch die Gläser 5 und 6 zur Entfernung der gebildeten Kohlensäure. Die Gläser 3 und 4 dienten als Kontrollversuche. Zu bemerken ist noch, dass die Versuche der Reihe 9 kürzere Zeit bei hellem, die der Reihe 10 längere Zeit bei schwachem Licht exponiert wurden.

	Versuchsreihe 9.	Versuchsreihe 10.
Glas-Nummer	g-Mol. $HgCl$	g-Mol. $HgCl$
CO_2 1	217·8	468·4
CO_2 2	217·2	470·2
3	65·9	54·7
4	66·0	55·3
Luft 5	45·6	44·4
Luft 6	43·1	44·6

Zur Erklärung dieser Erscheinung kommen hauptsächlich drei Annahmen in Frage:

1. Es bildet sich in der Lösung eine neue CO_2-haltige Verbindung, die erheblich lichtempfindlicher ist, als das Merkurioxalat.

2. Die CO_2 geht keine Verbindung ein, sondern wirkt (nach Hydratisierung) als schwache Säure katalytisch.

3. Die CO_2 wirkt als optischer Sensibilisator.

Um über die erste Hypothese zu entscheiden, bot der Verteilungssatz ein bequemes Hilfsmittel. Wird nämlich Kohlensäure durch Wasser geleitet, so wird eine ganz bestimmte Menge absorbiert, gleichgültig ob im Wasser etwa noch andre Substanzen gelöst sind, und ob ein andrer Teil der CO_2 eine Verbindung mit diesen eingeht. Ist daher der Absorptionskoëffizient des Ederschen Gemisches nicht grösser als derjenige des Wassers, so besagt dies, dass keine CO_2 zur Bildung neuer Verbindungen in Anspruch genommen wird.

Die Versuche ergaben nun folgendes:

Versuch 11. 20 cc Ederscher Lösung absorbierten (bei 16·8°) 33·9 mg CO_2. Wenn das Gewicht eines cc $CO_2 = 1{\cdot}965$ mg angenommen wird, so ergiebt sich der Bunsensche Absorptionskoëffizient:

$$\alpha = \frac{33{\cdot}9}{1{\cdot}965.20} = 0{\cdot}863.$$

Versuch 12. 20 cc Ederscher Lösung absorbierten (bei 16·5°) 37·4 mg CO_2. Hieraus wie oben:

$$\alpha = 0{\cdot}952.$$

Versuch 13. 20 cc Wasser absorbierten (bei 16·5°) 36·5 mg CO_2. Hieraus wie oben:

$$\alpha = 0{\cdot}929.$$

Zum Vergleich wurde berechnet für Wasser nach der Formel von

Bunsen[1]: $\alpha = 0{\cdot}964$ } für 16·5°.
Naccari u. Pagliani[2]: $\alpha = 0{\cdot}983$ } für 16·5°.

In Anbetracht der nur annäherungsweise bestimmten Versuchszahlen können die α für Wasser und für Edersche Lösung als nahezu gleich angesehen werden, und es ergiebt sich somit, dass CO_2 nicht in erheblicher Menge zur Bildung neuer Verbindungen verbraucht wird.

Eine zweite Möglichkeit war die, dass $CO_2 + H_2O$ als Säure katalytisch wirkt, und dass die verzögernde Wirkung der H-Ionen dagegen zurücktritt. Dasselbe müsste dann auch bei andern schwachen Säuren der Fall sein, z. B. bei Essigsäure. Aus dem Versuch 4 (S. 334) ersehen wir aber, dass bei dieser im Gegenteil eine Verzögerung der Reaktion zu beobachten ist.

[1]) Tabellen von Landolt und Börnstein.

[2]) Fortschr. der Physik (2) 80, 258.

Weil auch der zweiten Hypothese hierdurch der Boden so gut wie vollständig entzogen wird, ist es sehr wahrscheinlich, dass die beschleunigende Wirkung der CO_2 auf einer optischen Sensibilisation des Gemisches beruht. Eine nähere Prüfung war mir bisher aus Zeitmangel leider nicht möglich. Es sei schliesslich noch bemerkt, dass der CO_2 neben dem $HgCl$ ein wesentlicher Anteil an der photochemischen Induktionswirkung zuzukommen scheint.

Zu der auch von Eder mehrfach erörterten Frage nach einem Quecksilberoxalat-Gemisch von maximaler Lichtempfindlichkeit liefern unsere bisherigen Erfahrungen folgende Resultate.

1. Eine verdünnte Lösung muss relativ lichtempfindlicher sein, als eine konzentrierte, da sie relativ mehr Ionen enthält. In der That ergeben die Versuche von Eder[1]), dass bei zunehmender Verdünnung die durch Konzentrationsabnahme bedingte Verzögerung nicht nur ausgeglichen, sondern sogar überkompensiert werden kann.

2. Zusätze von wenig HNO_3 oder besser KNO_3 beschleunigen.

3. Sättigen mit CO_2 desgleichen. Es scheint jedoch zweckmässiger, auf diese Sensibilisation zu verzichten und vielmehr durch einen Luftstrom alle CO_2 zu entfernen, um diesen bisher unbekannten Faktor aus der Berechnung zu eliminieren.

4. Das Maximum der Empfindlichkeit wird erreicht, wenn soviel Oxal- und Merkuri-Ionen in Lösung sind, als darin nebeneinander existieren können. Man trage dazu bei grösstmöglichem Gehalt an $(NH_4)_2C_2O_4$ solange festes $Hg(NO_3)_2$ ein, bis Merkurioxalat ausfällt, und filtriere dann ab. Zur Illustration möge folgender Versuch dienen, wo gewöhnliche Edersche Lösung mit $Hg(NO_3)_2$ behandelt wurde.

Tabelle 14.

je 50 ccm	g-Mol. $HgCl$
Edersche Lösung	126·8 122·3
desgl. mit $Hg(NO_3)_2$	432·8 424·0

Die Lichtempfindlichkeit ist also hier bereits auf das $3\frac{1}{2}$-fache gesteigert.

[1]) Ber. d. Wien. Akad. II, 15. 1879.

II. Abschnitt.

Über die Einwirkung von freien Halogenen auf ihre Salze in wässriger Lösung.

Ehe wir näher auf das von den Lichtreaktionen der zweiten Gattung ausgewählte Beispiel (Brom und Oxalsäure) eingehen können, müssen wir eine Betrachtung über die Wechselwirkung zwischen freien Halogenen und ihren wässrigen Salzlösungen vorausschicken.

Dass die Löslichkeit der Halogene in Wasser durch die Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren oder ihrer Salze[1]) bedeutend erhöht wird, ist eine bekannte und qualitativ häufig beobachtete Thatsache. Die Erklärung derselben, namentlich die Frage, ob sich dabei eine neue chemische Verbindung bildet, und welche, hat eine endgültige Beantwortung bisher noch nicht gefunden. Gegen die Hypothese einer chemischen Verbindung wurde immer angeführt, dass man das freie Halogen durch CS_2 [2]) oder einen Luftstrom[3]) vollständig entziehen kann. Wie indessen schon Le Blanc und Noyes richtig darthun, findet dies auch bei Annahme einer Verbindung eine genügende Erklärung in dem teilweisen und stetig fortschreitenden Zerfall derselben in ihre Bestandteile. Für die Existenz einer Verbindung sprechen die von Le Blanc und Noyes[4]) mittels der Gefrierpunktsbestimmung erhaltenen Resultate. Weiter ist dafür die Beobachtung anzuführen, dass der Farbenton einer Bromlösung durch Zusatz von KBr oder HBr deutlich verändert und zwar nach dem Gelb hin verschoben wird. Dass Johnson[5]) die Verbindung KJ_3 durch Verdunstenlassen über H_2SO_4 erhalten hat, kann man indessen nicht als Beweis für deren Existenz in der Lösung gelten lassen, denn das feste Produkt könnte das Resultat molekularer Aneinanderlagerung beim Krystallisieren sein.

Wenn nun durch die Versuche von Le Blanc und die beschriebene Farbenänderung auch qualitativ die Existenz einer neuen Verbindung nachgewiesen ist, so lässt sich über deren Zusammensetzung doch so kein sicherer Aufschluss erhalten. Es gelingt dies jedoch durch An-

---

[1]) Auch bei schwer löslichen Salzen z. B. CuJ findet dies statt, indem dieselben als höhere Jodide etc. in Lösung gehen. Jörgensen, Journ. für praktische Chemie **110**, 348.

[2]) Baudrimont, Compt. rend. **51**, 827.

[3]) Dossios und Weith, Naturf. Ges. Zürich 1868, S. 258.

[4]) Diese Zeitschr. **6**, 401.

[5]) Journ. Chem. Soc. 1877, S. 249.

wendung des Nernstschen Verteilungssatzes[1]) auf die vorliegenden Verhältnisse.

Wird über eine sehr konzentrierte (also im Laufe der Versuche als nahezu unveränderlich anzusehende) Lösung von Br_2 in CS_2 Wasser geschichtet, so geht nach dem Verteilungssatze Br_2 bis zu einer ganz bestimmten Konzentration (D-g-Mol. im Liter) in dasselbe über. Die Gegenwart anderer im Wasser gelöster Substanzen kann auf diese Konzentration keinen Einfluss haben. Geht daher bei Zusatz von A-g-Mol. KBr pro Liter mehr Br_2 über (z. B. B-g-Mol.), so muss der Überschuss ($B - D$-g-Mol.) zur Bildung einer neuen Molekülgattung verwendet worden sein. Da nun die Konzentrationen A der Br-Atome, B des gesamten Br_2, $B - D$ des gebundenen Br_2 durch Messung bestimmbar sind, so kann man die Dissociationsgleichung der neuen Verbindung aufstellen und deren Konstante berechnen, wenn man eine Hypothese über die Konstitution der Verbindung macht. Umgekehrt wird es dann ein Kriterium für die Zulässigkeit der letzteren ergeben, ob man bei Versuchen, die mit wechselnden Massenverhältnissen aber unter sonst gleichen Umständen gemacht wurden, dieselbe Konstante erhält oder nicht.

Es soll zunächst vorausgesetzt werden, dass die Br_2-Moleküle sich an Br-Atome zu Komplexen der Form Br_3 anlagern. Dann ist die Dissociationsgleichung der letzteren:

$$Br_3 = Br_2 + Br$$

und mit Einführung der Konzentrationen:

$$\begin{aligned} \text{des } Br_3 \quad c &= B - D \\ Br_2 \quad c_2 &= D \\ Br \quad c_1 &= A - (B - D) \end{aligned}$$

ergiebt sich:

$$c.K = c_2 . c_1$$

$$K = \frac{D(A - (B - D))}{B - D}.$$

Zur Bestimmung der vorstehenden Grössen wurde in folgender Weise verfahren. In ein mittels Glasstopfen verschliessbares Gefäss wurden ungefähr 4 cc CS_2 und 1 cc elementares Br_2 gebracht, darüber 20 cc H_2O geschichtet. Das Ganze wurde in einem Thermostaten auf der jedesmal angegebenen Temperatur erhalten. Das Gemisch wurde tüchtig umgeschüttelt und nach Absetzen des CS_2 wurde eine Probe des Bromwassers mittels Pipette abgehoben und mit Natriumhyposulfit auf Br_2 titriert. Eine zweite Probe wurde nach abermaligem stärkeren

[1]) Vergl. Nernst, Theoret. Chemie (1893) S. 387 ff.

Umschütteln entnommen und titriert. Aus den beiden — übrigens immer sehr nahezu gleichen — Werten wurde die in 1 Liter Wasser gelöste Anzahl Gramm-Moleküle $Br_2 = D_1$ berechnet.

Die zur Titration entnommene Wassermenge wurde durch eine KBr-Lösung ersetzt, so dass über dem CS_2 sich nunmehr eine KBr-Lösung von bekanntem Gehalte befand. In gleicher Weise wie oben wurde hier die Anzahl B der in 1 Liter vorhandenen Gramm-Moleküle Br_2 bestimmt. Dasselbe wurde noch mehreremale bei verändertem Gehalte an KBr wiederholt.

Zum Schluss wurde die gesamte KBr-Lösung abgehoben und durch Wasser ersetzt, so dass die Bedingungen des ersten Versuches wiederhergestellt waren. Der jetzige Wert D_2 fiel aber stets wegen der im Laufe des Versuches unvermeidlichen Verluste an Br_2 etwas geringer aus als D_1. Der bei jedem der Zwischenversuche in Rechnung zu ziehende D-Wert wurde dann zwischen den beiden D_1 und D_2 interpoliert. Die folgenden Tabellen enthalten die bei einigen Versuchen gefundenen Zahlen, sowie die daraus berechneten Werte der Konstante K.

Tabelle 15.

Temperatur 32·6°.

D	B	A	K
0·0264			
0·0261	0·1111	0·250	0·0508
0·0259	0·0686	0·125	0·0500
0·0257	0·0472	0·0625	0·0488
0·0255			

Tabelle 16.

Temperatur 32·7°.

D	B	A	K
0·0318			
0·0316	0·1273	0·250	0·0510
0·0315	0·0795	0·125	0·0505
0·0313	0·0555	0·0625	0·0498
0·0312			

Bei einem ferneren Versuche wurde die bisher immer konstant gehaltene Menge des CS_2 variiert, dagegen blieb hier der KBr-Gehalt unverändert. Es wurde 1 cc elementares Br_2 in 3 cc CS_2 + 10 cc H_2O gelöst, und wie früher der Br_2-Gehalt D_1 des Bromwassers bestimmt. Nach Zusatz einer bestimmten Menge KBr wurde ein Wert B gefunden, ebenso nach Vermehrung des CS_2 auf 6, 9, 12 cc. Zum Schluss wurde

die KBr-Lösung durch Wasser ersetzt, und somit die Anfangsbedingungen wiederhergestellt, nur dass jetzt viermal so viel CS_2 vorhanden war, als zuerst. Dementsprechend war auch die Konzentration des Br_2 im Wasser nur $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen $\left(=\frac{D_2}{4}\right)$. Aus den beiden Werten D_1 und D_2 wurden die für die Zwischenversuche gültigen interpoliert. In der folgenden Tabelle haben D, B, A die oben bezeichneten Werte, K ist die hieraus berechnete Konstante.

Tabelle 17.

Temperatur 32·6°.

D	B	A	K
0·0477			
0·0475	0·1078	0·125	0·0510
0·0236	0·0646		0·0501
0·0157	0·0452		0·0508
0·0117	0·0362		0·0480
0·0116			

Aus den vorliegenden in doppelter Hinsicht variierten Versuchen ergiebt sich stets nahezu dieselbe Dissociationskonstante: $K = 0·0505$ für die durchschnittliche Temperatur von 32·6°. Die Annahme, die uns zu derselben führte, dass nämlich die Verbindung KBr_3 in der Lösung entsteht, erscheint also dadurch gerechtfertigt.

Es ist nun noch der Beweis zu erbringen, dass die obigen Verteil ngsversuche unter anderen Annahmen über die Zusammensetzung der komplexen Moleküle nicht gleichfalls befriedigende Konstanten liefern, also jene andern Annahmen nicht ebenso berechtigt wären.

Würden wir z. B. die Verbindung Br_5 voraussetzen, so wäre deren Dissociationsgleichung $Br_5 = Br + 2Br_2$ und $K_1 c = c_1 c_2{}^2$ oder $K_1 = Kc_2$, wo K die oben berechnete Konstante ist. Analog würde im Falle einer Verbindung wie Br_4 gelten: $Br_4 = 2Br + Br_2$ und $K_2 = Kc_1$. Ebenso würde bei jeder beliebigen andern Gruppenbildung die Dissociationskonstante aus der von uns oben bestimmten K und einem entweder mit der Menge des freien Br_2 oder mit der des Br variablen Faktor bestehen. Solange also K nahezu konstant bleibt, kann dasselbe nicht auch für K_1 K_2 etc. gelten, alle andern Annahmen ergeben demnach kein befriedigendes Resultat.

Wir können somit auf Grund der vorliegenden Versuche die Behauptung aufstellen, dass die weitaus grösste Zahl der komplexen Gruppen die Form Br_3 hat. Daneben — besonders bei höheren Konzentrationen — bilden sich in geringerer Menge

vielleicht auch Gruppen wie Br_5, Br_7, Br_4, Br_6 etc., denn auch die *K*-Werte bleiben nicht absolut die gleichen.

Da es für die speziellen Fragen, welche zur Abschweifung auf das vorliegende Thema veranlassten, notwendig war, so wurde auch durch einen besonderen Versuch festgestellt, dass die Resultate dieselben bleiben, wenn statt *KBr* in äquivalenter Menge *HBr* zur Verwendung kommt.

Noch zu erörtern ist die Frage, ob die Br_2 sich in gleichem Masse an die freien $\bar{Br}$-Ionen, wie an die im *KBr* oder *HBr* gebundenen *Br*-Atome anlagern. Zunächst im Falle, dass *KBr* in der Lösung ist. Würden sich dann an die freien $\bar{Br}$ relativ mehr Br_2 anlagern, wie an die gebundenen, so wäre die Verbindung KBr_3 stärker dissociiert als *KBr*, was der bekannten Thatsache widersprechen würde, dass alle *K*-Salze einbasischer Säuren gleichmässig dissociiert sind. Anders liegen die Verhältnisse, wenn statt *KBr* die *HBr* zugegen ist, denn dass die HBr_3 ebenso stark zerfallen ist wie die *HBr*, ist nicht von vornherein anzunehmen. Durch einen Versuch wurde indessen nachgewiesen, dass das Leitungsvermögen einer verdünnten *HBr* durch Eintragen von Br_2 sehr wenig abnahm[1]. Wir sind demnach in beiden Fällen zu dem Schluss berechtigt, dass die Anlagerung gleichmässig an Ionen und gebundene Atome erfolgt.

Bei den andern Halogenen scheinen die Verhältnisse ganz analoge zu sein, vergl. hierzu besonders die Versuche von Berthollet[2]) und von Goodwin[3]). Ausgedehntere Messungen liegen für die Löslichkeitserhöhung des J_2 in *KJ* vor von Dossios und Weith[4]). Ich habe auch versucht, diese zu einer Berechnung der Dissociationskonstanten wie in der oben durchgeführten Weise heranzuziehen. Folgende Tabelle giebt einen Auszug aus den erhaltenen Zahlen.

Tabelle 18.

D	*B*	*A*	*K*
0·00006	0·0473	0·111	0·0000816
	0·1532	0·298	564
	0·2644	0·482	492
	0·4073	0·704	438
	0·5337	0·867	372

[1]) Eine geringe Abnahme wurde auch von Le Blanc und Noyes (Diese Zeitschr. 6, 402) in dem analogen Falle von $KJ + J_2$ konstatiert. Die Halogen-Ionen verlieren durch die angelagerten Moleküle wahrscheinlich einen Teil ihrer Beweglichkeit. [2]) Compt. rend. 91. 1891. [3]) Berl. Ber. 1882. S. 3039.

[4]) Naturf. Ges. Zürich 1868, S. 258.

Die Grösse K zeigt hier allerdings einen erheblichen Abfall, was daraus zu erklären sein dürfte, dass sich bei den im Vergleich zu D kolossalen Konzentrationen A und B neben J_3 grössere Mengen anderer Verbindungen bilden.

Der Fall, dass die Löslichkeit eines Halogens durch die Salze eines andern erhöht wird, ist bisher nur selten behandelt worden (vergl. z. B. Berthollet, Compt. rend. 100, 161). Ein näheres Eingehen hierauf dürfte indessen ganz besonders lohnenswert sein.

III. Abschnitt.

Einwirkung von Brom auf Oxalsäure im Dunkeln.

Von den Reaktionen der 2. Gruppe erschienen mir zur Untersuchung am geeignetsten die Einwirkung der Halogene auf Wasser oder organische Säuren wie Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure etc. Überall geht hier das Halogen aus dem molekularen Zustande (z. B. Br_2) in den des Einzelatoms resp. Ions über, indem es die negative Hälfte des andern reagierenden Moleküls (z. B. den O aus H_2O) verdrängt. Die in Freiheit gesetzte Molekülhälfte entweicht als Gas nach eventueller vorheriger Zersetzung (z. B. C_2O_4 in $2CO_2$). Ein grosser Teil dieser Reaktionen ist schon früher beobachtet worden, genauere quantitative und vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes ausgehende Untersuchungen liegen aber — soviel mir bekannt — ausser einer älteren Arbeit von Wittwer[1]) nicht vor.

Die meisten Vorteile für die experimentelle Behandlung bot die Reaktion des Brom auf Oxalsäure, weil hier der Verlauf bequem zu verfolgen ist, und die einfache Konstitution der reagierenden Moleküle störende Nebenreaktionen möglichst auszuschliessen versprach. Weil indessen die vorliegende Reaktion wie die meisten dieser Gruppe keine reine Lichtreaktion ist, d. h. auch im Dunkeln — allerdings erheblich langsamer — vor sich geht, so soll in diesem Abschnitte zunächst der Verlauf der Umsetzung unter Ausschluss der Lichtwirkung untersucht werden. Im nächsten (IV.) Abschnitt wenden wir uns dann zu den im Reaktionsmechanismus durch die Belichtung verursachten Änderungen.

Versuchsanordnung. Die Versuche wurden in einem Thermostaten vorgenommen, dessen Temperatur nur um wenige Zehntel Grade schwankte. Als Reaktionsgefässe benutzte ich Kochflaschen von ca. 200 ccm Inhalt,

[1]) Pogg. Ann. **94**, 597.

die mittels paraffinierter Korkstopfen verschlossen wurden. Um ein bequemes Einführen der Pipette zu ermöglichen, waren die letzteren von engen Glasröhren durchbohrt, auf die für gewöhnlich kleine Gummikapseln gesteckt wurden. Zum Abschluss des Lichtes waren die Kochflaschen in Stanniol gewickelt.

Zunächst wurde jedesmal eine gewogene Menge Bromwasser (ca. 100 gr) in der Kochflasche auf die Versuchstemperatur vorgewärmt und getrennt davon eine etwa gleiche Menge wässriger Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt. Letztere wurde darauf möglichst schnell zum Bromwasser zugegossen, und nach kurzem Umschütteln des Reaktionsgemisches sofort eine erste Probe desselben mit der Pipette herausgenommen. Das Gemisch wurde darauf sich selbst überlassen, und die Entnahme von Proben in geeigneten Zeitintervallen wiederholt. Da es namentlich im späteren Verlauf der Reaktion wegen der zahlreichen an den Innenwänden der Pipette adhärierenden CO_2-Bläschen nicht möglich war, ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit abzupipettieren, so wurden immer Portionen von nur annähernd 3 ccm abgenommen und in Wägegläschen mit sehr starker wässeriger Jodkalium-Lösung gewogen. Der Gehalt an freiem Br_2 wurde mit $Na_2S_2O_3$ in bekannter Weise bestimmt. Die Befürchtung, dass die Reaktion etwa noch im Wägegläschen fortschreiten könnte, ist nicht zutreffend, denn erstens wird alles freie Br_2 durch das viel weniger aktive J_2 ersetzt, und zweitens würde selbst eine etwaige Wirksamkeit des letzteren durch die Gegenwart des KJ aufgehoben werden, wie später ausführlich gezeigt wird. Einige diesbezügliche Versuche ergaben auch vollkommen bestätigende Resultate.

Berechnung der Versuche. Aus der Versuchsanordnung ergiebt es sich als das zweckmässigste, bei der Berechnung überall Gewichtsverhältnisse zu Grunde zu legen.

Gehalt an Br_2. Der Anfangsgehalt an Br_2 (b Gramm-Mol. in 1000 gr der Lösung) wurde bei allen Versuchen in der Art ermittelt, dass dem Reaktionsgemisch eine Probe sofort (d. h. etwa 5″) nach dem Zusammengiessen der Komponenten entnommen wurde. Da keine stürmische Anfangsreaktion stattfindet (vergl. später), so kann man die auf diese Weise bestimmten ersten Zahlen mit hinreichender Genauigkeit als Werte des Anfangszustandes benutzen.

Gehalt an Oxalsäure. Der Anfangsgehalt an Oxalsäure (a Gramm-Mol. in 1000 gr der Lösung) wurde aus der Verdünnung berechnet, welche die Oxalsäure von bekanntem Gehalte beim Vermischen mit dem Bromwasser erfuhr.

Gehalt an HBr, HNO_3 etc. Bei verschiedenen Versuchen wurden Mengen HBr, KBr, HNO_3, KNO_3, $C_2O_4(NH_4)_2$ etc. zum Reaktionsgemisch zugesetzt. Auch hier ist die Konzentration überall in der obigen Weise angegeben (Anzahl Gramm-Mol. in 1000 gr. Lösung).

Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit. Zu Anfang sind in der Lösung vorhanden: Oxalsäure und Brom, schliessliche Reaktionsprodukte sind: Kohlensäure und Bromwasserstoff. Es ist also das naheliegendste, die Umsetzung durch die Gleichung darzustellen: $C_2O_4H_2 + Br_2 = 2CO_2 + 2HBr$, und wie wir später ausführlich nachweisen werden, entspricht dies auch vollkommen dem thatsächlichen Verlauf. Die Reaktion gehört somit zum bimolekularen Typus. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Momente proportional den vorhandenen Molekülzahlen der beiden Komponenten, also zu Anfang: $\frac{dx}{dt} = K. a. b$, und wenn nach der Zeit t je x Moleküle von beiden Gattungen umgesetzt worden sind:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x).$$

Durch Integration von $t = 0$ bis t ergiebt sich hieraus

$$K = \frac{1}{t}\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b}\cdot\frac{1}{t}\, ln\left(\frac{a-x}{b-x}\,\frac{b}{a}\right),$$

und wenn der natürliche Logarithmus in einen gemeinen verwandelt wird:

$$K = \frac{1}{t}\,\frac{2{\cdot}30}{a-b}\log\left(\frac{a-x}{b-x}\cdot\frac{b}{a}\right).$$

Diese Grösse K muss bei normalem Reaktionsverlaufe von der Zeit und den Konzentrationen unabhängig, also konstant sein. Umgekehrt kann man deren Verhalten dann auch zu Schlüssen über den Verlauf der Umsetzung benutzen.

Anordnung der Tabellen.

Jede der folgenden Tabellen enthält zunächst die Versuchstemperatur T (Fehlergrenze 0·2°). Die Konzentrationen der gelösten Substanzen sind mit solcher Genauigkeit angegeben, dass die letzten Ziffern als sicher gelten können. Die erste Spalte giebt unter t die Anzahl Minuten, die bei Entnahme der betreffenden Probe seit Beginn der Reaktion verflossen waren (Fehlergrenze 5″). Die zweite Spalte enthält die Anzahl x der in 100 g der Lösung umgesetzten Gramm-Moleküle (berechnet aus

der Abnahme des Br_2-Gehaltes). Die dritte Spalte enthält die in der angegebenen Weise berechneten Konstanten K.

Erste Ergebnisse über den Reaktionsverlauf.

Aus dem in der beschriebenen Weise ausgeführten und berechneten Versuch 19 ergiebt sich nun, dass K dort keineswegs konstant ist, sondern im Laufe der Zeit erheblich abnimmt. Es besagt dies, da K der Umsatzgeschwindigkeit proportional ist, dass die letztere stärker abnimmt als der Konzentrationsverminderung entsprechend wäre. Ein Vergleich der Versuche 19, 20, 21 lehrt uns ferner, dass K auch von den Konzentrationen a und b abhängt, und zwar, dass eine Vergrösserung derselben eine erhebliche Verzögerung der Reaktion verursacht.

	Versuch 19.		Versuch 20.		Versuch 21.	
T	33.8°		33.8°		33.8°	
a	0.122		0.234		0.123	
b	0.0537		0.0534		0.0253	
t	$x.10^3$	$K.10^3$	$x.10^3$	$K.10^3$	$x.10^3$	$K.10^3$
5	9.3	331	10.8	189	5.9	445
10	12.7	238	14.8	137	8.5	346
20	16.7	167	19.3	97	11.4	256
40	22.1	123	24.1	65	14.4	189
80	27.3	85	29.6	45	17.5	127
160	32.3	57	34.8	29		
234					21.9	78

Aus diesen Widersprüchen mit der theoretisch geforderten Konstanz der K folgt, dass die Reaktion nicht in der von uns bisher angenommenen einfachen Weise verläuft. Es ist daher nötig, den Reaktionsmechanismus eingehender ins Auge zu fassen, um die Gründe jener Diskrepanz aufzusuchen.

Eine erste Möglichkeit wäre, dass in dem Gemisch sich eine stürmische Anfangsreaktion abspielt, die sofort beim Zusammengiessen die Natur der in Lösung befindlichen Stoffe verändert, und dass erst die Produkte dieser Reaktion die von uns beobachtete allmähliche Umsetzung erleiden. Der folgende Versuch beweist indessen, dass dies nicht der Fall ist. Der Br_2-Gehalt einer grösseren Quantität warmen Bromwassers wurde gefunden: $b = 0.0723$. Hierauf wurde eine erhebliche Menge Oxalsäure zugesetzt und zwar in fester Form, um die Konzentration des Br_2 nicht wesentlich zu verändern. Bei tüchtigem Umschütteln ging der grösste Teil derselben rasch in Lösung. Eine gleich darauf

entnommene Probe der Mischung ergab den Br-Gehalt: $b = 0{\cdot}0720$. Da also die Menge des Br_2 bis auf eine unerhebliche Abweichung dieselbe geblieben war, konnte keine stürmische Einwirkung desselben auf die Oxalsäure stattgefunden haben.

Es bleibt sonach nur die auch anfangs schon angenommene Reaktion zwischen Br_2 und $C_2H_2O_4$ zu untersuchen. Die Diskussion der sich hierbei in der Lösung abspielenden Vorgänge wird wesentlich vereinfacht durch den Nachweis, dass die Menge des Säurewasserstoffs bei der Reaktion konstant bleibt. Zu einer nahezu normalen Oxalsäurelösung wurde Br_2 zugesetzt, und das Gemisch bis zur Entfärbung dem Sonnenlichte (behufs Beschleunigung des Umsatzes) exponiert. Die etwa noch vorhandenen Reste an Br_2 wurden durch längeres Durchsaugen von Luft entfernt. Danach ergab sich:

	Versuch A	Versuch B
Normalgehalt an acidem H (mittels $.BaOH_2$) gefunden:	= 0·97	0·98
„ an C_2O_4 (mittels $.KMnO_4$) „	= 0·69	0·85
„ an Br (nach Volhard) „	= 0·26	0·12

Hieraus folgt somit, dass die Menge aciden Wasserstoffs konstant blieb, während doch ein grosser Teil der Oxalsäure verschwunden und durch eine äquivalente Menge Bromwasserstoff ersetzt worden war.

Wir können also den vorhandenen Wasserstoff vorläufig ganz ausser Rücksicht lassen und brauchen nur die zwischen den elektronegativen Bestandteilen der Stoffe sich abspielende Umsetzung in Betracht zu ziehen. Es würde sich diese dann durch das Schema darstellen:

$$\bar{C}_2\bar{O}_4 + Br_2 = 2\,CO_2 + 2\,\bar{Br},$$

d. h. man kann den Vorgang auffassen als den Übergang der negativen elektrischen Ladung der C_2O_4-Gruppen auf die bis dahin im Br_2-Molekül neutralen Br-Atome.

Einfluss der Reaktionsprodukte.

Bisher war ganz ausser acht gelassen, dass bei der Umsetzung HBr gebildet wird, und dass die Menge derselben, mithin auch ihr etwaiger Einfluss auf den Reaktionsvorgang stetig zunimmt. Dass ein solcher Einfluss vorhanden ist, haben Bunsen und Roscoe[1]) in den analogen Fällen der Zersetzung des Wassers durch Cl_2 und des Alkohols durch Br_2 bereits richtig erkannt, ohne jedoch näher auf die Natur dieser Rückwirkung einzugehen. In einer andern photochemischen Ab-

[1]) Pogg. Ann. **96**, 386.

handlung[1]) der beiden Forscher finden sich dann noch Versuche über die Reaktion von Br_2 auf Weinsäure, die zweifellos ganz analog verläuft. Merkwürdigerweise schreiben aber Bunsen und Roscoe die sich hier bemerkbar machenden Störungen des Reaktionsverlaufes nicht gleichfalls der gebildeten HBr zu, sondern suchen den Grund in einer „Induktionswirkung der chemischen Kräfte", die sich hier höchst wahrscheinlich auf eben den Einfluss der HBr reduzieren dürfte.

Da nun die gebildete HBr besonders zu Anfang nahezu vollständig dissociiert ist, so ist gleich von vornherein die Frage aufzuwerfen, welcher von beiden Ionengattungen der beobachtete Einfluss spezifisch eigentümlich ist. Um dies zu entscheiden, müssen wir von ihnen beiden gesondert grössere Quantitäten in das Reaktionsgemisch hineinbringen und deren Wirkung studieren.

Einfluss der *H*-Ionen.

Die Vermehrung der H-Ionen wurde durch Zusatz einer entsprechenden Menge HNO_3 bewirkt. Sollen die hierbei erhaltenen Resultate jedoch als Einflüsse der H-Ionen allein angesprochen werden können, so muss zuvor gezeigt werden, dass die Anwesenheit der NO_3-Ionen vollständig ohne Belang war. Aus dem Vergleich der x in den Versuchen 22 und 23 und besonders aus deren in der letzten Spalte gegebenen Quotienten ersieht man in der That, dass ein erheblicher Zusatz an K- und NO_3-Ionen nur eine geringfügige Beschleunigung des Umsatzes verursacht, die übrigens, wie wir bald sehen werden, auf Rechnung der K-Ionen zu setzen ist.

	Versuch 22.	Versuch 23.	Versuch 24.	
T	33·8°	33·8°	33·8°	
a	0·120	0·120	0·120	
b	0·0414	0·0411	0·0436	
		$KNO_3:0{\cdot}5$	$KBr:0{\cdot}5$	
t	$x\,.\,10^3$	$x\,.\,10^3$	$x\,.\,10^3$	$x_{23}:x_{22}$
10	8·5	9·1	0·019	1·08 (?)
20	11·5	12·1	0·026	1·05
30	13·6	14·3	0·071	1·05
40	14·9	15·9	0·129	1·06
50	16·2	17·2	0·207	1·06
60	17·3	18·3	0·329	1·06

Aus den Versuchen 25, 26, 27 ergiebt sich dann weiter, dass eine Vermehrung der H-Ionen eine Verzögerung des Umsatzes dabei aber einen gleichmässigeren Verlauf desselben bedingt.

[1]) Pogg. Ann. **100**, 512.

	Versuch 25.		Versuch 26.		Versuch 27.	
T	35·9°		35·9°		35·9°	
a	0·123		0·122		0·119	
b	0·0566		0·0530		0·0538	
HNO_3			0·242		0·660	
t	$x.10^3$	$K.10^3$	$x.10^3$	$K.10^3$	$x.10^3$	$K.10^3$
2	5·5	425	1·9	146	0·8	68
5	9·9	327	3·8	126	1·3	40
10	13·3	232	5·9	98	1·9	32
20	18·4	173	8·7	76	3·2	26
40	23·6	123	12·8	60	4·8	20
70	27·9	88	16·0	45	6·5	16
115	32·0	70	19·4	35	8·4	13
180	35·7	55	22·8	29	11·4	12

Einen wichtigen Aufschluss zur Erklärung dieses Einflusses der H-Ionen liefert uns Versuch 28, der sich nach seinen übrigen Versuchsbedingungen dem Versuch 21 anschliesst. Der Gehalt an Oxalsäure ist hier jedoch durch eine äquivalente Menge Ammoniumoxalat ersetzt, und wir sehen, dass dies eine erhebliche Beschleunigung des Umsatzes zur Folge hat.

Versuch 28.

$T = 33·8°$.

Gehalt an Ammonoxalat: 0·123,
b.: 0·0324.

t	$x.10^3$	$K.10^3$	t	$x.10^3$	$K.10^3$
5	24·4	2603	53	31·8	758
12	27·9	1587	151	32·4	490
30	30·7	996			

Weil die elektropositiven Molekülhälften, wie wir gesehen haben, bei der Umsetzung vollkommen indifferent sind, so müssen wir den Schluss ziehen, dass sich die C_2O_4-Gruppen in der Ammonoxalatlösung in einem reaktionsfähigeren Zustande befinden als in einer äquivalenten Oxalsäurelösung. Leider ist nun unsere Kenntnis von dem Zustand beider Lösungen noch recht mangelhaft; das aber wissen wir sicher, dass das Ammoniumoxalat stärker dissociiert ist, als die Oxalsäure, und wir können somit behaupten, dass Br_2 vorzugsweise auf die Oxal-Ionen einwirkt. Eine Vermehrung derselben (verdünntere Oxalsäurelösung, teilweise Bildung von Kaliumoxalat bei Zusatz von K-Ionen) muss daher beschleunigend einwirken, was wir auch oben (S. 349 u. 351) in der That konstatiert haben.

Ob nun freilich die Ionen allein, und ob beide Ionengattungen ($H\overline{C_2O_4}$ und $\overline{C_2}\overline{O_4}$) in gleicher Weise an der Reaktion teilnehmen,

können wir zur Zeit noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Eine Berechnung der obigen Versuche, die aber wegen ihrer Unsicherheit hier nicht näher durchgeführt werden soll, macht es allerdings in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Umsetzung eine Ionenreaktion ist, und dass hauptsächlich die $\bar{C}_2\bar{O}_4$-Ionen vom Br_2 angegriffen werden.

Möglicherweise wird der Reaktionsmechanismus übrigens noch durch eine katalytische Wirkung der H-Ionen kompliziert. Sicheres konnte auch hierüber nicht festgestellt werden.

Einfluss der *Br*-Ionen.

Aus den Versuchen 29, 30, 31, die hinsichtlich der übrigen Versuchsbedingungen mit dem Versuch 25 in Parallele zu setzen sind, ersehen wir, dass ein Zusatz von KBr die Reaktion verzögert und dass diese Verzögerung mit der Menge des KBr wächst.

	Versuch 29.		Versuch 30.		Versuch 31.	
T	36·0°		36·0°		36·0°	
a	0·121		0·119		0·116	
b	0·0664		0·0740		0·0641	
KBr	0·122		0·241		0·469	
t	$x.10^3$	$K.10^3$	$x.10^3$	$K.10^3$	$x.10^3$	$K.10^3$
40	9·9	34·9	7·8	23·9	1·7	5·6
100	18·3	28·9	14·3	19·2	3·4	4·7
200	25·6	22·7	21·6	16·0	5·9	4·3
448	33·6	15·4	30·6	11·4	10·6	3·7
1390	47·6	10·0	44·7	7·2	22·6	3·0
1865	50·8	8·4	48·6	6·5	26·9	2·9
2943	55·0	7·1	53·9	5·3	32·7	2·5
3438	56·5	6·8	55·8	5·0	35·0	2·4

Wir wissen nun aber, dass hineingebrachte K-Atome eine (geringe) Beschleunigung des Umsatzes verursachen, es muss die Verzögerung also eine spezifische Wirkung der Br-Atome sein. Weil ferner die Br-Atome im KBr sich sowohl der CO_2 als auch der Oxalsäure gegenüber vollkommen indifferent verhalten, so kann ihr Einfluss sich nur auf die Br_2-Moleküle erstrecken. Wie wir nun bereits im vorigen Abschnitt gezeigt haben, werden bei Zusatz von KBr eine Anzahl der bis dahin freien Br_2-Moleküle an Br-Atome addiert, und da die Reaktionsgeschwindigkeit gleichzeitig eine Verminderung erfährt, so liegt der Schluss nahe, dass diese Addition eine Inaktivierung des Br_2 zur Folge hat. Es fragt sich nur noch, ob dies eine vollständige Ausschliessung der betreffenden Br_2-Moleküle von der Umsetzung mit

$C_2H_2O_4$ oder nur eine Verringerung ihrer Wirksamkeit bedeutet. Um hierüber zu entscheiden, wollen wir versuchsweise die Hypothese machen, dass die addierten Moleküle vollkommen inaktiv sind, und wollen dieselbe an dem vorhandenen Zahlenmaterial prüfen.

Bezeichnen wir mit β den Bruchteil der gesamten Menge $(b-x)$ des vorhandenen Br_2, der noch als freies Br_2 in der Lösung ist, so wird nach dem Obigen $\beta(b-x)$ als aktive Brommenge in die Differentialgleichung der Geschwindigkeit einzuführen sein. Diese wird sonach: $\frac{dx}{dt} = K_1(a-x)\beta(b-x)$, wo K_1 die Reaktionskonstante unter der neuen Voraussetzung ist. Betrachten wir β als konstant[1]), so ergiebt sich aus dem Vergleich mit der ursprünglichen Differentialgleichung: $\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)$

$$K_1 = \frac{K}{\beta}.$$

Zur Berechnung der K_1 nach der vorstehenden Formel benutzen wir die Versuche 29, 30, 31, wo die übrigen Bedingungen (Temperatur, Konzentration der $C_2H_2O_4$) im Anfange nahezu die gleichen, und für $t = 40$ die x noch so klein sind, dass wir mit den Anfangskonzentrationen rechnen dürfen.

Die Berechnung der Koëffizienten β bietet keine weiteren Schwierigkeiten, da wir die Konzentrationen des KBr sowie des Br_2 und die Dissociationskonstante der Verbindung KBr_3 kennen. Die folgende Tabelle giebt unter c_2 die Konzentrationen des freien Br_2, unter β die hierfür berechneten Werte, unter K die früher gefundenen, unter K_1 die unter der neuen Voraussetzung gültigen Reaktionskonstanten (für $t = 40'$).

Versuch	c_2	$\beta = \frac{c_2}{b-x}$	K	$K_1 = \frac{K}{\beta}$
29	0·0219	0·356	0·0349	0·10
30	0·0146	0·208	0·0239	0·12
31	0·0065	0·103	0·0056	0·06

Für die Versuche 29, 30 zeigt die K_1 eine bei der angenäherten Rechnungsweise befriedigende Konstanz. Die Abnahme des Wertes für Versuch 31 ist indessen zu erheblich, als dass wir sie den Vernach-

[1]) Es ist dies in erster Annäherung zulässig, da wir nur kurze Zeitintervalle ganz im Anfang der Versuche zur Berechnung heranziehen werden, wo die Anfangsbedingungen noch nahezu unverändert (also konstant) sind.

lässigungen bei der Berechnung zu gute halten könnten. Wir müssen hieraus vielmehr den Schluss ziehen, dass die Reaktion im Versuch 31 langsamer verläuft, als der Abnahme des freien Br_2 durch Bildung von Br_3-Gruppen gemäss wäre. Eine qualitative Erklärung hierfür giebt uns die im vorigen Abschnitt bereits erwähnte Thatsache, dass sich bei grösseren KBr-Konzentrationen neben Br_3 auch Verbindungen der Form Br_4, Br_6 etc. bilden, wodurch eine stärkere Inaktivierung des Broms bedingt wird, als wir bei unserer Rechnung vorausgesetzt haben[1]).

Wenn wir also mit Sicherheit auch nur behaupten können, dass die Addition des Br_2 an Br-Atome eine **erhebliche Verminderung** der Aktivität des betreffenden Br_2-Moleküles verursacht, so ist es doch sehr wahrscheinlich, dass diese Verminderung sogar eine **nahezu vollständige Inaktivierung** ist.

Ganz ausser acht gelassen wurde bisher der Umstand, dass in den Versuchen 29, 30, 31 die Anwesenheit zahlreicher K-Atome eine Beschleunigung des Umsatzes durch Bildung von Kaliumoxalat hervorrufen muss. Wie wir aber schon aus den Versuchen 22, 23, 24 ersehen können, ist diese Beschleunigung gegenüber der verzögernden Wirkung der Br-Atome unbedenklich zu vernachlässigen. Im übrigen würde ihre Berücksichtigung unser soeben erhaltenes Resultat, grade so wie der Abfall der K_1 für Versuch 31, durchaus nicht beeinträchtigen, sondern im Gegenteil eine noch geringere Aktivität des addierten Br_2 ergeben, als wir oben gefunden haben.

Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse.

Nach den Anschauungen, die wir im vorigen über den Verlauf der Reaktion zwischen Br_2 und $C_2H_2O_4$ unter möglichstem Ausschluss der Lichtwirkung gewonnen haben, stellt sich dieselbe dar als der Übergang der elektrischen Ladung der Oxal-Ionen auf die bisher im Br_2-Molekül neutralen Br-Atome. Das entladene Oxal-Ion zerfällt in 2 CO_2.

Die als Reaktionsprodukt entstehende HBr verzögert die Umsetzung in doppelter Weise. Erstens drängt sie die Dissociation der vorhandenen Oxalsäure zurück und zweitens addiert und inaktiviert sie dadurch einen Teil der Br_2-Moleküle.

[1]) Analog bilden sich wahrscheinlich bei Vermehrung des Gehaltes an Br_2 Verbindungen wie Br_5, Br_7 etc. Hieraus würde sich — abgesehen von der Zurückdrängung der Dissociation des Br_3 — die früher (S. 349) konstatierte Verzögerung der Reaktion durch die vergrösserte Br_2-Konzentration in gleicher Weise erklären.

Über die Frage, ob diese Störungen des normalen Verlaufes die einzigen sind, oder ob sich noch weitere bisher unberücksichtigte geltend machen, können wir leicht Aufklärung erhalten, wenn wir die sonst veränderlichen Mengen der H und der Br durch Zusatz von viel HBr nahezu konstant halten und ihren Einfluss auf die Konstanz der K dadurch eliminieren. Die Versuche 32 und 33 zeigen in der That, dass der Zusatz von HBr den Reaktionsverlauf zwar verzögert, aber doch um so deutlicher konstant macht, je mehr HBr von Anfang in der Lösung war. Abgesehen von den beiden erwähnten Störungen verläuft die Reaktion somit normal.

Versuch 32.			Versuch 33.		
$T = 30.8°$			$T = 30.8°$		
$a = 0.124$			$a = 0.121$		
$b = 0.0664$			$b = 0.0709$		
$HBr = 0.185$			$HBr = 0.242$		
t	$x.10^3$	$K.10^3$	t	$x.10^3$	$K.10^3$
104	1.30	1.53	117	0.73	0.73
337	3.95	1.49	323	1.98	0.73
1285	12.36	1.36	1343	7.56	0.72
1731	15.23	1.30	1807	9.86	0.71
2846	21.72	1.24	2822	14.33	0.70
4345	27.00	1.10	4435	20.34	0.69
5957	31.95	1.04	5977	24.96	0.68
7228	35.31	1.02	7246	28.48	0.68

IV. Abschnitt.

Einwirkung von Brom auf Oxalsäure im Licht.

Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden im wesentlichen genau so ausgeführt, wie dies schon im vorigen Abschnitt beschrieben ist. Da es sich hier um Feststellung der durch Belichtung hervorgebrachten Unterschiede handelte, so wurde stets von zwei im übrigen ganz identischen Parallelversuchen der eine der Wirkung des Lichtes ausgesetzt, während der andere durch eine Stanniolhülle möglichst dagegen geschützt war. Als Thermostat diente ein mit Wasser gefülltes Glasbassin. Die Temperatur wurde durch einen starken hindurchfliessenden Strom der Wasserleitung bis auf 1° konstant gehalten, was bei der nur beabsichtigten qualitativen Untersuchungsweise vollkommen ausreichend war.

Als Lichtquelle wurde ausschliesslich das direkte Sonnenlicht benutzt (Jahreszeit: Juli und August), da sich Auersches Gasglühlicht,

elektrisches Bogenlicht und auch diffuses Tageslicht als zu wenig wirksam erwiesen. Um möglichst konstante Beleuchtung zu haben, führte ich die Versuche nur an solchen Tagen aus, wo der Himmel wolkenfrei war, und wählte als Beobachtungszeit die Mittags- und Nachmittagsstunden von 11 bis 4 Uhr. Näheres hierüber findet sich bei jedem einzelnen Versuche angegeben. Im übrigen würde eine etwaige Veränderlichkeit der Lichtintensität ganz aus den Berechnungen herausfallen, da stets die hinsichtlich der Lichtwirkung verglichenen Versuche zu gleicher Zeit nebeneinander angestellt wurden und somit in jedem Augenblicke die gleiche Insolation erfuhren.

Berechnung der Versuche.

Wie schon erwähnt, sind alle Beobachtungen Parallelversuche, indem der Fortschritt der Reaktion in zwei nahezu identischen Gemischen einmal im Hellen (Versuch 1a, 2a, 3a etc.), das andre Mal im Dunkeln (Versuch 1b, 2b, 3b etc.) verfolgt wurde.

Die Tabellen 1a, 2a, 3a . . enthalten nun zunächst die in Minuten angegebenen Zeiten (t_a) seit dem Beginn der Umsetzung, in der zweiten Spalte die Anzahl x der in dem betreffenden Moment umgesetzten Gramm-Moleküle (berechnet aus der Abnahme des Gehaltes an Br_2).

Die Tabellen 1b, 2b, 3b . . enthalten in den ersten Spalten die gleichen Angaben für die unbelichteten Versuche, die sich in den Tabellen 1a, 2a . . für die zugehörigen belichteten Versuche finden. Die dritte Spalte giebt weiter die zu den x_b aus den a-Tabellen durch Interpolation berechneten t_a-Werte, die vierte Spalte endlich die Quotienten $t_a : t_b$ der zur Umsetzung desselben x_b im Dunkeln und im Hellen nötigen Zeiträume.

Führen wir nämlich unsern im vorigen Abschnitt gewonnenen Anschauungen entsprechend als aktive Massen ein die dissociierten Oxalsäuremoleküle (also $\alpha(a-x)$, wo α der Dissociationsgrad der Oxalsäure) und die freien Br_2-Moleküle ($\beta(b-x)$, vgl. S. 354), so wird die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke dargestellt durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K\,\alpha\beta(a-x)(b-x)$$

woraus:

$$K\,t = \int_0^x \frac{dx}{\alpha\beta(a-x)(b-x)}.$$

Sind nun bei zwei Parallelversuchen die anfänglichen Konzentrationsverhältnisse die gleichen und werden die t so gewählt, dass auch die

x dieselben sind, so erhalten auch $\alpha\beta$ die nämlichen Werte[1]) und die Integrale auf der rechten Seite werden identisch gleich. Hieraus folgt sodann, wenn K_a resp. K_b die Konstanten der Reaktion im Hellen und im Dunkeln sind:

$$K_a . t_a = K_b . t_b$$

und: $\frac{t_b}{t_a} = \frac{K_a}{K_b}$ giebt den Quotienten der Konstanten oder mit andern Worten die Reaktionsdauer, die im Dunkeln zu demselben Umsatze nötig war, der im Lichte in der Zeit 1 stattfand, ist also der Lichtwirkung proportional.

Konstatierung der Lichtwirkung. Erste Ergebnisse.

In den Parallelversuchen 1a und 1b — sowie auch in einem Teil der folgenden — sind die anfänglichen Bromtiter nicht vollkommen die gleichen, doch ist die Abweichung immerhin so klein, dass eine wesentliche Beeinflussung der im folgenden abgeleiteten qualitativen Resultate nicht zu befürchten steht. Die oben gemachten Voraussetzungen über die Anfangszustände sind daher als nahezu erfüllt anzusehen und der Quotient $t_b : t_a$ hat die angegebene Bedeutung. Die Betrachtung der aus den Versuchen 1 hierfür berechneten Zahlen lehrt uns nun zweierlei:

1. Die Zeit t_a ist kleiner als t_b, das heisst: es findet eine Beschleunigung der Reaktion durch die Insolation statt.

2. Die Stärke der Lichtwirkung nimmt mit der Zeit erheblich zu.

Die Versuche 2, 4, 6 sind dem Versuch 1 analog, wenn auch nicht direkt damit vergleichbar. Sie ergeben qualitativ und auch nahezu quantitativ dieselben Resultate.

Versuch 1a. $T = 15.5°$, $a = 0.25$, $b = 0.057$, Licht: Himmel schwach bezogen nachm. 3—6 Uhr		Versuch 1b. $T = 15.5°$, $a = 0.25$, $b = 0.054$, im Dunkeln			
t_a	$x_a : 10^3$	t_b	$x_b : 10^3$	t_a	$t_b : t_a$
5	5.5	11	5.4	4.9	2.2
22	12.3	41	8.7	13.0	3.2
50	16.4	95	12.4	23.7	4.0
104	23.0	148	14.3	85.9	4.1
157	16.2	228	15.9	46.7	4.9
237	31.2				

[1]) Es wird hier vorausgesetzt, dass α und β nur von den Konzentrationen abhängen, also im Hellen und im Dunkeln die gleichen sind. Die Berechtigung dieser Voraussetzung wird erst später erwiesen.

Das erste der beiden Resultate ist nicht weiter befremdlich, stimmt es doch mit den in vielen ähnlichen Fällen gemachten Beobachtungen überein. Die an zweiter Stelle erwiesene Thatsache ist jedoch — soweit mir bekannt — bisher noch nicht konstatiert worden. Im ersten Augenblicke könnte man die Zunahme der Lichtwirkung vielleicht durch ein Wachsen der Lichtintensität erklären wollen. Dem stehen aber die Versuche 1 und 2 entgegen, die bei sinkender Sonne angestellt wurden. Dass somit trotz der Abnahme des Lichtes die Wirkung desselben auf den Reaktionsverlauf grösser wird, legt den Gedanken nahe, dass vielleicht das reagierende Gemisch mit der Zeit eine für die Lichtwirkung günstigere Zusammensetzung erhält. Weil die Veränderung der Lösung nun abgesehen von den Konzentrationsabnahmen in der Bildung von HBr besteht, so ist vorstehende Vermutung leicht zu prüfen, wenn man neben einem normalen Gemisch ein im übrigen identisches aber von vornherein mit HBr versetztes dem Lichte exponiert.

Lichtwirkung bei Gegenwart von HBr.

Die Versuche 2a, 2b, 3a, 3b sind hinsichtlich aller andern Versuchsbedingungen identisch, nur wurden zu den Gemischen 3a und 3b von Anfang an kleine Quantitäten HBr zugesetzt. Die Insolation ist ebenfalls die gleiche, da alle vier Versuche nebeneinander beobachtet wurden.

Versuch 2a. $T = 17{\cdot}0^\circ$, $a = 0{\cdot}23$, $b = 0{\cdot}063$. Licht: Sehr heller klarer Himmel 12—4 Uhr nachm.		Versuch 2b. $T = 17{\cdot}0^\circ$, $a = 0{\cdot}23$, $b = 0{\cdot}066$. Im Dunkeln			
t_a	$x_a : 10^3$	t_b	$x_b : 10^3$	t_a	$t_b : t_a$
8	8·3	7	4·7	4·7	1·5
46	19·5	45	10·6	15·9	2·8
101	26·8	101	13·7	26·5	3·8
194	37·1	195	18·9	44·1	4·4
231	39·4	231	20·0	50·2	4·6
265	46·5	265	20·9	56·5	4·7

Versuch 3a. $T = 17{\cdot}0^\circ$, $a = 0{\cdot}23$, $b = 0{\cdot}066$, $HBr = 0{\cdot}090$. Licht: wie für 2a.		Versuch 3b. $T = 17{\cdot}0^\circ$, $a = 0{\cdot}23$, $b = 0{\cdot}065$, $HBr = 0{\cdot}090$. Im Dunkeln			
39	4·5	37	0·3	2·6	14·3
78	8·6	76	0·6	5·5	13·9
172	16·2	170	1·4	12·5	13·6
208	17·8	206	2·0	18·0	11·4
242	19·9	250	2·6	23·2	10·8

Aus den Tabellen 2 und 3 ersehen wir nun zunächst, dass die absolute Geschwindigkeit des Umsatzes durch die Gegenwart von *HBr* erheblich herabgesetzt wird, wie dies ja auch mit unsern im vorigen Kapitel über den Reaktionsverlauf gewonnenen Resultaten vollkommen übereinstimmt. Die beiden Quotientenkolonnen ergeben aber andrerseits, dass die Lichtwirkung in den Versuchen 3[1]) etwa 5mal so gross ist, wie in den Versuchen 2. Als Ergebnis der beiden Versuchsreihen können wir somit die Behauptung aussprechen, dass die Lichtwirkung bei Gegenwart von *HBr* eine grössere ist, als im normalen Gemisch, und unter Hinzunahme der früher erhaltenen Resultate, dass die Lichtwirkung mit dem Gehalte an *HBr* wächst.

Ganz ebenso, wie dies bei der Untersuchung des Reaktionsverlaufes im Dunkeln geschah, ist hier die Frage aufzuwerfen, welcher der beiden im *HBr* enthaltenen Atomgattungen die Vergrösserung der Lichtwirkung zuzuschreiben ist. Zur Beantwortung derselben verfahren wir ebenfalls wie im vorigen Abschnitte, nämlich so, dass wir beide Ionenarten gesondert vermehren und die hierdurch bedingten Änderungen der Lichtwirkung studieren.

Vermehrung der *H*-Ionen

wurde auch hier durch Zusatz von HNO_3 (im Versuch 5) bewirkt. Im übrigen sind die Versuche 4 und 5 durchaus analog.

Versuch 4a. $T = 15·0°$, $a = 0·21$, $b = 0·052$. Licht: heller Himmel, 10—2 Uhr nachmittags		Versuch 4b. $T = 15·0°$, $a = 0·21$, $b = 0·052$. Im Dunkeln.			
t_a	$x_a \cdot 10^3$	t_b	$x_b \cdot 10^3$	t_a	$t_b : t_a$
5	5·2	5	2·5	2·5	2·0
15	9·0	15	4·9	4·7	3·2
36	14·9	35	7·2	10·4	3·4
65	19·9	70	10·4	19·9	3·5
105	24·7	120	13·0	29·1	4·1
155	30·0	200	16·2	43·8	4·6
225	36·1	285	19·2	60·9	4·7
		435	22·0	83·0	5·2
		578	24·2	101·4	5·7

[1]) Die bei dem Vers. 3 zu beobachtende Abnahme der Lichtwirkung glaube ich durch eine Abnahme der Lichtintensität erklären zu können. Eine Verminderung der Sonnenstrahlung im Verhältnis 17 : 11 scheint mir auch quantitativ beim Sinken der Sonne von 12—4 Uhr nachm. durchaus möglich.

Versuch 5a.	Versuch 5b.
$T = 15^0$	$T = 15^0$
$a = 0.21$	$a = 0.21$
$b = 0.051$	$b = 0.054$
$HNO_3 = 2.36$	$HNO_3 = 2.36$
Licht: wie für 4a.	Im Dunkeln.

t_a	$x_a . 10^3$	t_b	$x_b . 10^3$	t_a	$t_b : t_a$
5	1·0	5	0·5	2·4	2·1
15	1·7	15	1·1	7·1	2·1
36	2·7	35	1·7	16·2	2·2
65	3·6	70	2·5	31·8	2·2
105	4·6	120	3·2	51·5	2·3
155	5·6	200	3·9	78·2	2·6
225	7·0	285	4·1	86·6	3·3
		435	4·8	117·8	3·7
		578	5·5	146·8	3·9

Wie nach den früheren Beobachtungen zu erwarten, findet durch Zusatz von H-Ionen eine Verzögerung der Reaktion statt. Da aber die Kolonnen $t_b : t_a$ in beiden Fällen aus nahezu den gleichen Zahlen bestehen, so können wir schliessen, dass eine erhebliche Änderung der Lichtwirkung durch Vermehrung der H-Ionen nicht verursacht wird.

Vermehrung der Br-Ionen.

Die bei Zusatz von HBr zum Reaktionsgemisch beobachtete Vergrösserung der Lichtwirkung muss also ihren Grund notwendig in der Vermehrung der Br-Ionen haben. Thatsächlich ergeben auch die Versuche 6 und 7, die identisch sind, bis auf die im Versuch 7 durch Zusatz einer Portion KBr erreichte Vermehrung der Br-Ionen, dass die Lichtwirkung mit der Anzahl der gelösten Br-Ionen wächst.

Versuch 6a.	Versuch 6b.
$T = 16.0^0$	$T = 16.0^0$
$a = 0.23$	$a = 0.23$
$b = 0.054$	$b = 0.054$
Licht: Himmel etwas bezogen ½10—2 Uhr nachm.	Im Dunkeln.

t_a	$x_a . 10^3$	t_b	$x_b . 10^3$	t_a	$t_b : t_a$
5	7·5	6	3·2	2·1	2·9
15	11·3	15	5·4	3·6	4·2
35	16·8	40	8·5	7·6	5·2
70	21·1	80	10·9	13·9	5·8
120	27·9	150	14·3	25·9	5·8
194	36·3	250	17·5	40·9	6·1
265	43·3	390	20·0	61·2	6·4
		550	22·7	82·3	6·7
		669	24·0	91·9	7·3

Versuch 7a.	Versuch 7b.
$T = 16{\cdot}0^{\circ}$	$T = 16{\cdot}0^{\circ}$
$a = 0{\cdot}23$	$a = 0{\cdot}23$
$b = 0{\cdot}056$	$b = 0{\cdot}056$
$KBr = 0{\cdot}090$	$KBr = 0{\cdot}090$
Licht: wie für 6a.	Im Dunkeln

t_a	$x_a \cdot 10^3$	t_b	$x_b \cdot 10^3$	t_a	$t_b : t_a$
5	1·7	6	0·08	0·2	25·0
15	2·5	15	0·2	0·6	23·8
56	7·7	40	0·7	2·0	24·4
75	10·3	80	1·0	3·0	26·3
95	12·4	150	1·7	5·3	28·6
120	14·6	250	2·0	8·8	28·6
206	22·2	390	2·5	14·0	27·8
		550	2·8	17·1	32·3
		669	3·4	21·4	31·3

Die durch das stetige Ansteigen der beiden Quotientenkolonnen angezeigte Zunahme der Lichtwirkung beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Bildung resp. Vermehrung der vorhandenen Br-Ionen und würde das vorige Resultat sonach bestätigen.

Erklärung des Einflusses der Br-Ionen auf die Lichtwirkung. Um die im vorigen erwiesene Thatsache, dass die Gegenwart von Br-Ionen die Lichtwirkung begünstigt, deuten zu können, müssen wir uns an das erinnern, was im vorigen Abschnitt über die Rolle gefunden wurde, die den Br-Ionen beim Verlaufe der Reaktion zukommt. Wir fanden, dass dieselben einen Teil der Br_2-Moleküle zu einer der Oxalsäure gegenüber inaktiven Gruppe Br_3 addieren. Da nun die Beschleunigung des Umsatzes um so bemerklicher, je mehr Br, also auch je mehr Br_3 in der Lösung ist, so besagt dies, dass der störende Einfluss der Br-Ionen durch die Belichtung herabgesetzt wird. Es bieten sich sofort die folgenden zwei Möglichkeiten für die Art und Weise, in welcher dies geschehen kann.

1. Es wird überhaupt weniger Br_3 gebildet als im Dunkeln.
2. Das im Dunkeln fast vollständig inaktive Br_3 wird durch Belichtung fähig, an dem Umsatz mit C_2O_4-Ionen teilzunehmen.

Eine andere Möglichkeit ist, wie leicht einzusehen, ausgeschlossen. Wir haben also zwischen den beiden vorstehenden Hypothesen zu entscheiden.

Die erste Voraussetzung würde nun bedeuten, dass die Dissociation des Br_3 in $Br + Br_2$ durch die Belichtung zunimmt, also die Dissociationskonstante einen andern Wert als im Dunkeln erhält. Wir können dies sehr leicht prüfen, indem wir diese Konstante einmal im

Dunkeln, dann unter Einwirkung des direkten Sonnenlichtes bestimmen. Wir bedienen uns hierzu des Verteilungssatzes in der im Abschnitt II dieser Arbeit näher beschriebenen Weise, worauf hier verwiesen werden soll, um eine Wiederholung der dort gegebenen Entwicklungen zu vermeiden.

Versuch 8. **Bestimmung der Dissociationskonst.** k **im Licht.** $T = 15{\cdot}7^{\circ}$.

D	B	A	k
0·0471			
0·0465	0·1448	0·200	0·0481
0·0459	0·1056	0·120	0·0463
0·0453	0·0813	0·072	0·0452
0·0447			

Versuch 9. **Bestimmung der Dissociationskonst.** k **im Dunkeln.** $T = 15{\cdot}7^{\circ}$.

D	B	A	k
0·0591			
0·0583	0·1669	0·200	0·0490
0·0575	0·1233	0·120	0·0472
0·0566	0·0963	0·072	0·0461
0·0558			

Die beiden Versuche 8 und 9 ergeben nun, dass die Dissociationskonstante des Br_3 im Hellen und im Dunkeln bis auf die durch Versuchsfehler bedingten Ungenauigkeiten die gleiche ist, also eine zur Erklärung der beobachteten Beschleunigung ausreichende Änderung des Dissociationszustandes durch die Belichtung nicht stattfindet. Dass der Wert k hier etwas kleiner ist, als der bei den Versuchen im Abschnitt II gefundene, hat wohl seinen Grund darin, dass die Temperatur hier eine erheblich niedrigere ist.

Wir können die erste der beiden Hypothesen somit als widerlegt ansehen, und es muss daher die zweite Möglichkeit die thatsächlich erfüllte sein, nämlich, dass die Verbindung Br_3 im Hellen einen Teil ihrer Inaktivität verliert.

Zusammenfassung der Resultate. Da bei den Normalversuchen 1, 2, 4, 6 auch ganz im Anfang des Verlaufes, wo die Menge der gebildeten Br-Ionen noch verschwindend klein ist, eine deutliche Lichtwirkung konstatiert werden kann, so ergiebt sich, dass auch die Umsetzung der Br_2-Moleküle mit den C_2O_4-Ionen im Lichte eine Beschleunigung erfährt. Die Wirkungsweise der Insolation ist demnach eine zweifache:

1. Beförderung des Umsatzes zwischen Br_2 und C_2O_4-Ionen.
2. Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Br_3-Gruppen.

Wir haben in den beiden im vorigen näher untersuchten Fällen die Anschauung gewonnen, dass die lichtempfindliche Reaktion in einem Übergange der elektrischen Ionen-Ladung, und dass die Wirkung des Lichtes in einer Beförderung desselben besteht. Ohne uns zu sehr in das Gebiet der Spekulation zu verlieren, können wir das erhaltene Resultat wohl auch durch Analogieschluss auf die grosse Zahl der ähnlich verlaufenden photochemischen Vorgänge übertragen.

Die vorstehende, zunächst wohl etwas befremdliche Deutung einer Zahl chemischer Lichtwirkungen erscheint uns bedeutend näher gerückt, wenn wir uns auf den Boden der modernen elektromagnetischen Lichttheorie stellen. Die Lichtwellen sind im Sinne derselben aufzufassen als Erschütterungen des elektrischen Zustandes der Ätherhüllen, und wie H. von Helmholtz[1]) kürzlich gezeigt hat, ist es nicht nur erlaubt, sondern sogar notwendig, eine Rückwirkung jener Erschütterungen auf die der ponderablen Materie anhaftende elektrische Ladung anzunehmen.

Hat nun die elektrische Ladung eines Ions die Neigung, in einen stabileren Zustand oder auf ein andres Atom überzugehen, auf dem sie sich in stabilerem Zustand befinden würde, so ist es erklärlich, dass dieser Übergang durch geeignete lichtelektrische Erschütterungen befördert wird. Eine sehr deutliche Illustration bietet hierzu besonders der oben näher beschriebene Fall der $\overset{-}{Br_3}$-Gruppe, die im Dunkeln inaktiv war und erst durch Belichtung befähigt wurde, durch Umsatz mit den $\overset{-}{C_2}\overset{-}{O_4}$-Ionen in $3\overset{-}{Br}$ überzugehen.

Als notwendige Folgerung würde sich ferner hieraus ergeben, dass das Licht nur auf solche Umsetzungen befördernd wirkt, die — allerdings in geringerem Masse — auch im Dunkeln vor sich gehen. Es kann also keine hierher gehörigen Reaktionen geben, die im Dunkeln rückgängig gemacht werden. In der That habe ich auch in der Litteratur keine solchen beschrieben gefunden.

Was ferner die Art der elektrischen Zustandsänderungen der Ionen selbst betrifft, so sind hier folgende Gesetzmässigkeiten leicht zu erkennen:

1. Die Ionen mit mehrfacher Ladung geben einen Teil derselben ab, besonders zur Neutralisierung entgegengesetzt geladener Ionen:

$$\text{z. B. } 2\overset{++}{Hg} + \overset{--}{C_2O_4} = 2\overset{+}{Hg} + 2CO_2.$$

2. Die Ladung geht von einem zusammengesetzten Ion auf eine einfacher konstituierte Gruppe über: z. B.

[1]) Wied. Ann. 48, 389.

$$2\overset{-}{HCOO} + Br_2 = 2\overset{-}{Br} + H_2 + 2CO_2$$

$$\overset{=}{C_2O_4} + Br_2 = 2\overset{-}{Br} + 2CO_2.$$

3. Die Ladung geht von einem einfachen (oft sogar einwertigen) auf ein andres einfaches und mitunter mehrwertiges Ion über, auf dem sie sich aber wahrscheinlich in einem stabileren Zustande befindet: z. B.

$$2\overset{+}{H} + 2\overset{-}{J} + O = 2\overset{+}{H} + \overset{=}{O} + J_2$$ [1]

Analog liegt der Fall bei Oxydation des As_2O_3, des $Fe(OH)_2$, SO_2, SH_2 etc. im Licht[2]).

4. Bei vielen namentlich organischen elektrolytisch nicht dissociierten Substanzen ist die Neigung vorhanden, durch Oxydation in den Zustand geladener Ionen überzugehen. So werden z. B. im Lichte oxydiert: Aldehyde (bes. die aromatischen wie Citronenöl, Bittermandelöl, Zimmtöl etc. zu den entsprechenden Säuren)[2]).

Äther werden unter Spaltung zu Säuren oxydiert[2]).

Auf einen Punkt wurde bisher noch nicht eingegangen, nämlich darauf, dass die verschiedenen Lichtgattungen durchaus verschiedenartige photochemische Effekte hervorbringen können, wie dies besonders von Chastaing (l. c.) erwiesen wurde. Unsere obigen Untersuchungen beziehen sich ausschliesslich auf das weisse Licht, dessen Wirkung nach Chastaing und anderen im wesentlichen auf den violetten Strahlen beruht. Dass indessen auch bei manchen Vorgängen die roten Strahlen von grösserem Einfluss sind, kann nicht weiter befremden, denn die verschiedenen reaktionsfähigen Systeme elektrischer Ladungen werden bald durch kürzere bald durch längere Wellen zum Mitschwingen und zur Änderung ihres Gleichgewichtszustandes veranlasst werden.

Vorstehende Untersuchungen wurden während des Wintersemesters 1892/93 und während des Sommersemesters 1893 im physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Am Schluss derselben möchte ich nicht versäumen meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Nernst ergebensten Dank zu sagen für seine liebenswürdige Unterstützung und seine anleitenden und fördernden Ratschläge.

---

[1]) Vidau, Journ. Pharm. Chim. 1874. — Leeds, Jahrb. der Chemie 1879, S. 182; 1880, S. 195. — Battandier, Zeitschr. anal. Chem. 1877, S. 114.

[2]) Chastaing, Ann. Chim. Phys. 1877, S 145.

Göttingen, physik. Institut (Abteilung für physik. Chemie) November 1893.

Über graphochemisches Rechnen.

Teil VII:

Über tote Räume im graphoprozentischen Felde

(mit besonderer Berücksichtigung der Kalknatrongläser).

Von

E. Nickel in Berlin.

(Mit 1 Textfigur.)

I. Das Webersche Berechnungsverfahren und das Sauerstoffverhältnis.

In der Mitteilung: „Zur Graphochemie des Glases"[1]) habe ich bereits darauf hingewiesen, dass das graphische Verfahren dazu geeignet ist, in anschaulicher Weise zu zeigen, welche von den verschiedenen Berechnungsarten am meisten für sich hat. Falls die Grundsätze nicht richtig gewählt sind, nach denen der Spielraum der guten Gläser oder anderer Verbindungen berechnet wird, so müssen sich in dem Spielraum leere Gebiete, tote Räume, ergeben, die durch das graphische Verfahren zur Anschauung gebracht werden. Wenngleich sich die Theorie der toten Räume ganz allgemein vom Standpunkt der Molekulartheorie behandeln lässt, so mögen hier doch lieber bestimmte Verbindungen und zwar die Kalknatrongläser, die schon im ersten Teil des graphochemischen Rechnens[2]) besonders behandelt sind, der Betrachtung zu Grunde gelegt werden. Das allgemeine Symbol der Kalknatrongläser lässt sich schreiben in der Form

$$mNa_2O,\ 1CaO,\ pSiO_2.$$

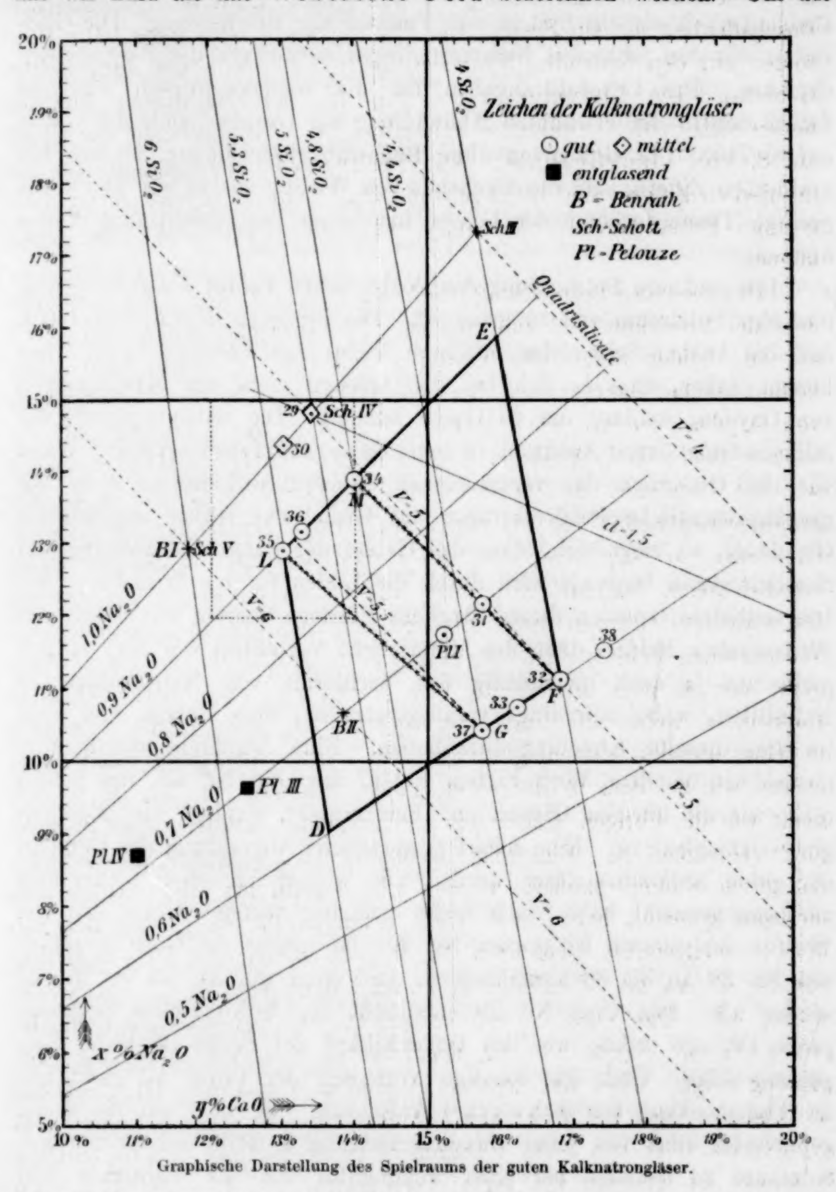
Nach Weber, dessen verdienstvolle und umfangreiche Untersuchungen über die Chemie des Glases bereits in meinen früheren Mitteilungen die gebührende Berücksichtigung gefunden haben, liegt der Wert von m in den Grenzen 0·6 bis 0·9, derjenige von p in Grenzen 4 bis 5·3. Wenn wir diese Werte auf Grund der früher angegebenen Gleichungen mit dem graphoprozentischen Felde zur Darstellung bringen,

---

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 709—721.

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 450—453.

so ergiebt sich für den **Weberschen** Spielraum ein trapezoidisches Feld, das wir kurz als das **Webersche Feld** bezeichnen werden. Um der



Graphische Darstellung des Spielraums der guten Kalknatrongläser.

graphischen Darstellung hinreichende Klarheit zu geben und die Einzelheiten eintragen zu können, beschränkt sich die **Textfigur** auf den

wesentlichen Teil des graphoprozentischen Feldes. In demselben kommen die verschiedenen Kalknatrongläser von guter, mittlerer und schlechter Beschaffenheit als ein System von Punkten zur Erscheinung. Die Glassorten mit den fehlenden Nummern liegen ausserhalb des dargestellten Gebietes. Die Litteraturangaben für die berücksichtigten Analysen finden sich in der erwähnten Abhandlung zur Graphochemie des Glases auf S. 715. Die Glassorten ohne Buchstabenbezeichnung, einfach mit arabischen Ziffern, sind durchgehends von Weber analysiert. Der meist geringe Thonerdegehalt der Gläser hat keine Berücksichtigung finden können.

Die genauere Betrachtung des Weberschen Feldes $FELD$ ergiebt, dass der Spielraum viel zu gross ist. Die Dreiecke EMF und DGL auf den beiden Seiten des mittleren Teiles $LMFG$ sind leer. Das kommt daher, dass es sich bei den Gläsern nicht um Mischungen von Oxyden, sondern um Silikate handelt. Die Sättigungsstufe der Silikate findet ihren Ausdruck in dem „Sauerstoffverhältnis“. Wenn wir die Ortslinien der verschiedenen Sauerstoffverhältnisse v in das graphoprozentische Feld eintragen auf Grund der früher angegebenen Gleichung, so zeigt sich, dass das Gebiet der guten Kalknatrongläser ziemlich genau begrenzt wird durch die Linien für $v = 5$ und $v = 5{\cdot}5$. Die seitlichen Grenzen dieses Streifens stimmen überein mit denen des Weberschen Feldes; denn das atomistische Verhältnis von $Na_2O : CaO$ giebt uns ja auch gleichzeitig das Verhältnis von Natronsilikat zu Kalksilikat, wobei allerdings vorausgesetzt ist, dass Natron und Kalk im Glas dieselbe Kieselungsstufe haben. Eine Ausnahme macht hier, ebenso wie bei dem Weberschen Felde, das Glas Nr. 38, das jedoch nicht wie die übrigen Gläser ein „Fensterglas“, sondern ein „Spiegelglas“ (Gussglas) ist. Eine scharf geometrische Abgrenzung des Gebietes der guten Kalknatrongläser werden wir, worauf ich schon früher aufmerksam gemacht habe, auch nicht erwarten dürfen. Unter den von Weber analysierten Glassorten Nr. 29—38 nimmt die Güte derselben von Nr. 29 an bis 33 allmählich zu und dann von Nr. 33 bis Nr. 38 wieder ab. Das Glas Nr. 29 entspricht der Schottschen Schmelzprobe IV, die ebenso wie das Quadrisilikat der Probe III keine Entglasung zeigt. Über das sonstige Verhalten der Probe III giebt uns die Untersuchung von Schwarz[1]) Aufschluss. Er liess auf ein feinst gepulvertes Glas von jener Zusammensetzung 9 Teile zehnprozentiger Salzsäure 24 Stunden bei einer Temperatur von 40° einwirken und

[1]) Ost, Technische Chemie, 1. Aufl. S. 196.

fand, dass sich nach dieser Zeit 0·15 % des Glases gelöst hatten. Eine weitere Ausdehnung der Untersuchung auf eine grosse Reihe reiner, ganz thonerdefreier Kalknatrongläser ist durchaus wünschenswert. Besonders interessant wäre es, zu untersuchen, wie sich die noch herzustellenden Kalknatronsilikate der „toten“ Ecken *EMF* und *LGD* des Weberschen Feldes verhalten. Dem Eckpunkt *D* liegt die Schmelze Pl III ziemlich nahe, die wegen ihrer Entglasung nicht mehr den Anforderungen entspricht, die an ein gutes Glas zu stellen sind.

In das engere Gebiet *FGLM* des Weberschen Feldes fällt dagegen die mit Pl I bezeichnete, von Pelouze analysirte Glassorte der altberühmten Spiegelglasfabrik von St. Gobain, sowie ein französisches, für Leuchttürme bestimmtes Kronglas, dessen Analyse in Wagner-Fischers Technologie (12. Aufl. S. 379) angegeben ist. Der Ort für dieses Glas fällt ganz in die Nähe von Nr. 31, nur etwas mehr unterhalb.

Die Figur zeigt ferner, dass die von Benrath für die guten Kalknatrongläser angenommenen Grenzen, die graphisch der Strecke B I B II entsprechen, nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmen. Nur ein kleiner Teil der Strecke fällt in das Webersche Feld und zwar in den toten Raum desselben. Es ist durchaus nicht zulässig, dass die Lehr- und Handbücher der Chemie zumeist noch an den von Benrath angenommenen Grenzen festhalten. Nach dessen eigenen Angaben ergiebt sich bei Anwendung seiner Formeln der Kieselsäuregehalt um 3—4 % höher, als es der Praxis entspricht. Diese Verminderung des Kieselsäuregehaltes wird graphisch zu einer Parallelverschiebung der Linie B I B II um 3 bezw. 4 Einheiten nach oben. Es wird dadurch die Benrathsche Strecke zu einem trapezförmigen Felde, dessen seitliche Grenzen die Strahlen für $0{\cdot}7\,Na_2O$ und $1{\cdot}0\,Na_2O$ bilden. Das so ermittelte Benrathsche Feld deckt sich zum guten Teil mit dem mittleren Gebiet des Weberschen Feldes *FELD*, geht allerdings über die Transversale *FM* etwas hinaus und reicht andererseits auch nicht bis zu *GL*. Auch geht das Benrathsche Feld oben links etwas über die Weberschen Schranken hinaus bis an die Gläser Nr. 29 und 30, die bei Weber den Übergang bilden von den Gläsern mittlerer Güte zu den guten Gläsern. Jedenfalls zeigt sich, dass die Ergebnisse der Untersuchungen von Benrath und Weber bei weitem nicht so auseinanderliegen, wie es zunächst erscheint, wenn man mit Benrath der Einfachheit der Formeln zu liebe den Kieselsäuregehalt zu hoch annimmt.

II. Ein neues Berechnungsverfahren.

Es bleibt noch zu untersuchen, wie sich der Spielraum der guten Kalknatrongläser gestaltet, wenn man das Berechnungsverfahren anwendet, das in dem sechsten Teil des graphochemischen Rechnens allgemein bei dem System der Oxyde sich als brauchbar erwies. Der „Sauerstoffdurchschnitt“ d (der Kalknatrongläser) ergiebt sich, wenn man die Anzahl der Sauerstoffatome dividiert durch die Anzahl der Atome Nichtsauerstoff

$$d = \frac{m + 1 + 2p}{2m + 1 + p}.$$

Wir fassen zunächst den Fall ins Auge, dass der Sauerstoffdurchschnitt = 1·5, gleich dem der Thonerde ist. Es mag hier die Entwicklung der allgemeinen Gleichungen für den Sauerstoffdurchschnitt unterbleiben. Die Richtigkeit der betreffenden Rechnungen lässt sich graphisch dadurch kontrollieren, dass sich die entsprechenden Linien mehrfach mit zwei Geraden der anderen Liniensysteme in einem Punkte schneiden müssen. So muss z. B. die Linie für $d = 1{\cdot}5$ durchgehen durch den Punkt für die Schottsche Schmelzprobe Nr. IV, deren Sauerstoffdurchschnitt genau gleich 1·5 ist. Auch der Wollastonit $CaSiO_3$, dessen Ort ausserhalb des Gebietes der Textfigur fällt, hat denselben Sauerstoffdurchschnitt. Nur die Linie für $d = 1{\cdot}5$ hat in der Zeichnung Berücksichtigung gefunden, um die Klarheit der Figur zu erhalten.

Immerhin mag hier noch der Sauerstoffdurchschnitt derjenigen Glassorten angeführt werden, die den Eckpunkten des Feldes *FELD*, sowie dem Glas Nr. 38 entsprechen. Es ergiebt sich für

	32	34	35	37	38
d =	1·55	1·518	1·54	1·575	1·53

Wie man sieht, ist die Abweichung keine bedeutende, auch wenn man bedenkt, dass der Sauerstoffdurchschnitt der Oxyde des Glases nur zwischen den Werten 0·5 bis 2.0 schwanken kann. Der Sauerstoffdurchschnitt schwankt dagegen bei den guten Kalknatrongläsern höchstens um 0·057 Einheiten. Der Massstab des Sauerstoffdurchschnitts scheint also beinahe besser zu sein als das „Sauerstoffverhältnis“.

Auch das mittlere Atomgewicht, das sich aus den Atomgewichten 23, 28 und 40 für *Na*, *Si* und *Ca* nach der Formel

$$\frac{2m \cdot 23 + 40 + p \cdot 28}{2m + 1 + p}$$

berechnet, schwankt innerhalb enger Grenzen. Es ergeben sich für die obigen fünf Glassorten der Reihe nach die Werte:

28·97 28·42 28·37 28·91 29·0

Der Unterschied zwischen dem grössten und dem kleinsten dieser Werte beträgt 0·63. Das Liniensystem für die graphische Darstellung des mittleren Atomgewichts ist ebenfalls leicht abzuleiten. Besonders einfach wird die Gleichung für den Fall, dass das mittlere Atomgewicht gleich dem des Siliciums, gleich 28 ist. Die entsprechende Linie fällt zusammen mit dem Strahl für $m = 1{\cdot}2$. Die anderen Linien für das mittlere Atomgewicht gehen jedoch nicht durch den Nullpunkt des graphischen Feldes.

III. Der prozentische Ausdruck des Spielraums der guten Kalknatrongläser.

Bei den Gläsern und anderen aus dreierlei und mehr Stoffen zusammengesetzten Substanzen ist es üblich anzugeben, dass der erste Bestandteil schwankt zwischen x_1 und x_2 %, der zweite zwischen y_1 und y_2 %, der dritte zwischen z_1 und z_2 % u. s. w. Die graphische Darstellung der beiden ersten Wertpaare ergiebt im prozentischen Felde ein Rechteck, dessen Seiten den Axen parallel gehen. Das dritte Paar von Werten würde durch zwei Linien dargestellt werden, die durch zwei Eckpunkte des Rechtecks gehen und die die Axen unter einem Winkel von 45° (nach innen gerechnet) schneiden. Aus der vorliegenden und aus den früheren Untersuchungen über das graphochemische Rechnen folgt jedoch schon induktiv, dass die atomistische bezw. die molekulare Zusammensetzung bei drei veränderlichen Komponenten im graphochemischen Felde durch spitzwinklige Figuren dargestellt wird, und zwar im allgemeinen durch Trapezoide, wie weiter unten noch nachgewiesen wird. Daraus ergiebt sich, dass die obige Art der Angabe über die prozentische Zusammensetzung prinzipiell falsch ist. Wir erhalten entweder ein zu grosses oder ein zu kleines Gebiet. Jenem Verfahren würde es entsprechen, wenn wir durch jeden Eckpunkt des Spielraum-Trapezoides eine Parallele zur x- oder y-Axe ziehen würden. Es wird also um das Trapezoid in der Richtung der Axen ein Rechteck „beschrieben". Die vier Ecken desselben, die durch die Trapezoidseiten begrenzt werden, sind tote Räume, da sie ausserhalb des wirklichen Spielraums liegen.

Verringern wir aber die Grösse des „umbeschriebenen" Rechtecks durch Parallelverschiebung, so fallen Teile des Spielraums ausserhalb des „prozentischen Rechtecks". Diese Betrachtungen lassen sich mit Hilfe der Textfigur leicht für das Glas im einzelnen durchführen. In dieselbe ist übrigens noch besonders das „prozentische Rechteck" ein-

gezeichnet, das im Graham-Otto als der Spielraum für die guten Spiegelgläser (Gussgläser) angegeben ist. Es fällt nur zu einem sehr geringen Teil mit dem Gebiet des Weberschen Feldes zusammen.

Der allgemeine Beweis, dass bei drei veränderlichen Komponenten der wirkliche Spielraum für die Zusammensetzung im graphoprozentischen Felde durch ein Trapezoid dargestellt wird, ist leicht zu führen. Es seien die Anzahl der Atome bezw. Molekel für die drei Komponenten C_1, C_2, C_3 der Reihe nach m, n und p, ihre Atom- bezw. Molekelgewichte d, e und f und die Prozente x, y, z. Dann gilt die Gleichung

$$\frac{md}{x} = \frac{ne}{y} = \frac{pf}{z}. \tag{I.}$$

Daraus folgt

$$\frac{x}{y} = \frac{md}{ne}. \tag{II.}$$

Die graphische Darstellung dieser Gleichung ergiebt ein Strahlenbüschel, das durch den Nullpunkt des Feldes geht. Wenn wir in der Doppelgleichung I für z den Wert $100 - x - y$ einsetzen und dann die Gleichung zwischen dem ersten und dritten Quotient auf die Form der Parametergleichung der geraden Linie bringen, so ergiebt sich

$$\frac{x}{100md:(pf+md)} + \frac{y}{100}.$$

Dieser Gleichung entspricht ein zweites Strahlenbüschel, dessen Scheitel auf dem Punkte 100 der y-Axe liegt. Die Schnittfiguren von Strahlenbüscheln sind aber im allgemeinen Trapezoide, was zu beweisen war.

Referate.

23. **Das Atomgewicht des Molybdäns** von E. F. Smith und Ph. Maas (Journ. Franklin Inst. 1893, 4 S.). Natriummolybdat lässt sich nach der Formel $Na^2MoO^4 + 4HCl = 2NaCl + MoO^3.2HCl + H^2O$ leicht in Chlornatrium überführen; die erforderliche Temperatur, um alles Molybdän im Chlorwasserstoffstrom zu verflüchtigen, braucht 150° bis 200° nicht zu übersteigen. Es wurden 10 Versuche gemacht, wobei *Mo* zwischen 96·031 und 96·130, im Mittel gleich 96·087 erhalten wurde; die benutzten Atomgewichte waren $O = 16$, $Na = 23{\cdot}05$, $Cl = 35{\cdot}45$. Durch Umwandlung des Chlornatriums in Chlorsilber ergab sich in 5 Versuchen $Mo = 96{\cdot}10$. Das Salz war stets frei von Molybdänsäure gefunden worden.

W. O.

---

24. **Die grossen Probleme der gegenwärtigen Chemie und der Naturphilosophie** von E. Piñerúa y Alvarez. Santiago 1893. 238 S. Nach einer historischen Skizze der Ansichten über die Natur der „Materie" und der chemischen Vorgänge, die bei den ältesten Zeiten beginnt und eine Fülle von Material, wenn auch meist nicht erster Hand, bringt, behandelt der Verfasser die neueren Probleme der rationellen Chemie in wesentlich berichtender Weise. Ein besonderes Interesse erhält die Schrift dadurch, dass der Verfasser die Meinungen zahlreicher gegenwärtig thätiger Forscher über derartige Fragen, welche ihm auf seine Bitte hin von diesen brieflich mitgeteilt worden sind, in seinen Text verwebt hat, wodurch ein zwar sehr buntes, aber doch vielfach lehrreiches Bild entstanden ist.

W. O.

---

25. **Thermoelektrische Untersuchungen** von E. Englisch (Wied. Ann. **50**, 88—110. 1893). Im Anschluss an die Theorie der Lösungen wurden einfache Verhältnisse für die thermoelektromotorischen Kräfte von verdünnten Amalgamen gegen reines Quecksilber erwartet und diese daher untersucht. Die Kräfte liessen sich als Funktionen der Temperatur noch nicht durch Gleichungen dritten Grades darstellen. Dagegen ist die Funktion für verschiedene Amalgame nur durch einen konstanten Faktor verschieden, wenn man den Gehalt der Amalgame auf Molekulargewichte bezieht. Bei sehr verdünnten Lösungen ist die Kraft proportional dem Gehalt, löst man mehrere Metalle in Quecksilber auf, so erweist sich die Kraft additiv.

W. O.

---

26. **Über die gemeinsame Ursache der Oberflächenspannung und der Verdampfung der Flüssigkeiten** von G. van der Mensbrugghe (Bull. Ac. Belg. (3) **26**, 37—71. 1893). Nach einer ausführlichen historischen Einleitung geht der Verfasser zu molekularhypothetischen Betrachtungen unter der Annahme anziehender und abstossender Kräfte über, die im Original nachgesehen werden mögen.

W. O.

---

27. Das infrarote Spektrum des Chlors und Chlorwasserstoffs von K. Angström und W. Palmaer (Öfvers. K. Vet. Ak. Förh. 1893, 389—395). Mittels eines mit dem Spektrobolometer verbundenen Steinsalzprismas wurden beide Gase untersucht; sie gaben nur je ein Absorptionsmaximum, welche ziemlich nahe liegen, aber nicht zusammenfallen. Beim Vergleich mit dem von Julius (**5**, 267) beobachteten Emissionsspektrum der Chlor-Wasserstoffflamme ergab sich deren Maximum recht wohl mit dem Absorptionsmaximum des Chlorwasserstoffs zusammenfallend. *W. O.*

---

28. Eine elektrische Kompensationsmethode zur quantitativen Bestimmung strahlender Wärme von K. Angström (Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsala, 1893, 8 S.). Das Prinzip der Methode beruht darauf, dass man von zwei gleichen Streifen den einen bestrahlt und den anderen durch einen gemessenen elektrischen Strom heizt, bis er die gleiche Temperatur hat wie der bestrahlte Streifen; diese Gleichheit wird thermoelektrisch ermittelt. Ungleichheiten der Streifen werden durch Umwechseln ausgeglichen. Da man zur Bestimmung der erforderlichen absoluten Konstanten und zur Messung der Strahlung nur elektrische Grössen zu messen hat und das Verfahren eine Nullmethode ist, so stellt es in der That einen erheblichen Fortschritt gegenüber den älteren Methoden dar. *W. O.*

---

29. Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn Georg H. Zahn: Über die Vorgänge an der Übergangsstelle eines elektrischen Stromes zwischen verschieden konzentrierten Lösungen von G. Kümmell (Wied. Ann. **50**, 383—384. 1893). Der Verfasser wendet sich gegen die Beweiskraft der von G. H. Zahn (**12**, 682) vorgebrachten Versuche; insbesondere konnte er an der Grenzstelle von Chlornatriumlösung in Gelatine und Wasser keine Färbung von Phenophthaleïn erhalten. *W. O.*

---

30. Über den negativen hydrostatischen Druck von G. van der Mensbrugghe (Bull. Ac. Belg. 1893, 365—374 und 433—439). Der Verfasser findet, dass in den Lehrbüchern keine Rücksicht auf die Thatsache genommen wird, dass in den Teilen von Flüssigkeiten, welche (z. B. in umgekehrten Cylindern oder Glocken) über das freie Niveau gehoben sind, ein negativer Druck herrscht, und giebt eine Anzahl von Versuchen an, welche diese Thatsache ins Licht setzen. *W. O.*

---

31. Über das Molekulargewicht des Merkuronitrats nach der kryoskopischen Methode von F. Canzoneri (Gazz. chim. ital. **23**, II, 1893). Aus Gefrierpunktserniedrigungen, welche 0·08 und 0·05° (bei einer Genauigkeit von 0·01°) betrugen, schliesst der Verfasser, dass dem Merkuronitrat die Formel $Hg^2(NO^3)^2$ zukomme. Sowohl gegen die Versuche, wie gegen den Schluss lassen sich Bedenken erheben. *W. O.*

---

32. Über den Brechungskoëffizienten von flüssigem Stickstoff und flüssiger Luft von Liveing und Dewar (Phil. Mag. (5) **36**, 328—331. 1893). Nach der Methode von Terquem und Trannin wurde am Stickstoff der Brechungskoëffizient für die D-Linie bei —190° zu 1·2053 gefunden. Der Stickstoff enthielt

indessen 5 Prozent Sauerstoff. Flüssige Luft gab 1·2062. Da nach Dewar die Dichte des flüssigen Stickstoffs 0·89 ist, so folgt $R = 3·15$ und $R^2 = 2·063$ für $N = 14$. Verbundener Stickstoff hat nach Brühl Werte zwischen $R^2 = 2·21$ und 2·50, nach Gladstone $R = 4·1$ bis 5·1. Beide Werte weichen von dem für freien Stickstoff ab. *W. O.*

---

33. Über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters von R. J. Holland (Wied. Ann. **50,** 261—292. 1893). Es wurden wesentlich Lösungen in Methylalkohol untersucht. Deren Leitfähigkeit nahm durch Zusatz von Benzol, Toluol, Xylol und Terpentinöl nach der angegebenen Reihenfolge ab; der Einfluss ist bei verdünnterem Elektrolyt grösser. Die Temperaturkoëffizienten, welche halb so gross sind wie die wässerigen Lösungen, werden durch die Zusätze nur unerheblich beeinflusst. Die von Arrhenius (**9,** 487) angegebene Formel stellt die Beobachtungen sehr gut dar.

Zur inneren Reibung zeigen sich keine Beziehungen. *W. O.*

---

34. Über die elektrische Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen von R. J. Holland (Wied. Ann. **50,** 349—360. 1893). Um die vorhandenen Widersprüche zwischen verschiedenen Beobachtern zu beseitigen, hat der Verfasser die Leitfähigkeit des Chlorkupfers in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen eingehend untersucht. Er findet, dass das Verhalten, verglichen mit dem von Natriumsulfat und Kobaltbromid, nicht für Krystallwasserverlust in der Lösung beim Erwärmen spricht. *W. O.*

---

35. Die Dissociationswärme in der elektrochemischen Theorie von H. Ebert (Wied. Ann. **50,** 255—260. 1893). Unter der (nicht unbedenklichen) Voraussetzung, dass der Zusammenhalt der Atome in den Molekeln durch die bei den Ionen nachweisbaren elektrischen Ladungen bedingt werde, berechnet der Verfasser die Energie, welche zwei Kugeln mit molekularen Dimensionen 10^{-8} cm besitzen, wenn beide mit dem elektrischen Elementarquantum der Ionen, $1·3 \times 10^{-10}$ cm-g-sec nach Richarz, geladen sind, und erhält für ein Mol[1]) $4·3 \times 10^{12}$ Erg. Die Dissociationswärme des Jods ist $1·2 \times 10^{12}$ Erg (das dissociierte Jod ist aber, soviel bekannt, kein Elektrolyt), welche Zahl gut mit dem obigen Wert stimmt. Ebenso beträgt der hypothetische Wert von E. Wiedemann für die Dissociation des Wasserstoffs 11×10^{12} Erg. Der Verfasser schliesst demgemäss mit Helmholtz, dass die „chemischen Kräfte“ wenn nicht völlig, so doch wesentlich auf elektrische Anziehungen zurückzuführen sind. *W. O.*

---

36. Endothermische Reaktionen durch mechanische Kraft von Carey Lea. I. (Amer. Journ. of Sc. (3) **46,** 241—244. 1893). Es wurden Schraubstöcke konstruiert, welche auf die benutzte Fläche von einigen cm² einen theoretisch berechneten Druck von 70000 Atm. ausübten, wobei allerdings die Reibung nicht

---

[1]) Ich schlage vor, für die schleppende Bezeichnung „ein Gramm-Molekulargewicht“ kurzweg ein „Mol“ zu schreiben und zu sprechen.

in Rechnung gebracht ist. Unter solchem Druck wurden mehr oder minder erhebliche Veränderungen bei folgenden Stoffen beobachtet. Silbersulfit, -salicylat, -karbonat wurden geschwärzt; Silberoxyd und Eisenoxyd blieben unverändert. Kaliumplatinobromid wurde schwärzlich, ebenso das Ammoniumsalz. Kaliumchlorat änderte sich nicht, mit Silbernitrat gemischt gab es Chlorsilber beim Auflösen. Quecksilberoxyd zeigt sehr geringe Änderung, Kalomel und Sublimat keine. Quecksilberjodid wird schwarz, giebt aber kein freies Jod zu erkennen. Quecksilberoxychlorid und Natriumthiosulfat bleiben unverändert. *W. O.*

---

37. Über die Geschwindigkeit elektrolytischer Ionen von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **50**, 385—408. 1893). Der Verfasser diskutiert, zunächst für einwertige Ionen, die Überführungszahlen und Leitfähigkeiten und leitet aus ihnen die entsprechenden Wanderungsgeschwindigkeiten ab. Es ergiebt sich als Grenzwert der Beweglichkeit bei 18° $Cl = 62{\cdot}9$, $K = 60{\cdot}4$, $Na = 41{\cdot}8$, $Li = 33{\cdot}2$; bei höheren Konzentrationen bis 0·1 inkl. bleiben die Differenzen analoger Salze gleich gross. Wendet man also die Formel des Verfassers $\lambda = A - B \,.\, m^{1/3}$ an, wo λ die Leitfähigkeit, m der Molekulargehalt ist, so ist A der Grenzwert und der Koëffizient B für die Metalle K, Na, Li gleich gross. Ähnliche Verhältnisse, die aber nicht so weit verfolgt werden konnten, zeigen sich an den Nitraten und an den Silbersalzen. Für mehrwertige Salze genügen die vorhandenen Angaben noch nicht.

Aus den vorhandenen Daten werden ferner die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen berechnet. Der Faktor, mit welchem die obigen, auf die Quecksilbereinheit bezogenen Zahlen zu multiplizieren sind, beträgt $1{\cdot}102 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, so dass die absoluten Geschwindigkeiten für das Stromgefälle ein $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ beträgt $K = 0{\cdot}000660$, $Na = 0{\cdot}000450$, $Li = 0{\cdot}000360$, $Ag = 0{\cdot}000570$, $Cl = 0{\cdot}000690$ etc. Zum Schluss werden die Zahlenwerte der elektrolytischen Reibung in mechanischem Mass berechnet. *W. O.*

---

38. Über die Emission erhitzter Gase von F. Paschen (Wied. Ann. **50**, 409—443. 1893). Vermöge eines Bolometers wurde untersucht, ob erhitzte Gase Strahlen von grosser Wellenlänge aussenden; solche Strahlen liessen sich für Wasserdampf und Kohlensäure nachweisen, für Luft und Sauerstoff nicht. Somit können, entgegen der Annahme Pringsheims (**9,** 766 und **12,** 391), erhitzte Gase allerdings strahlen, indem offenbar es nicht wesentlich ist, ob die erzeugten Wellen im sichtbaren Spektrum liegen oder nicht. Die Emissionsmaxima fielen mit den von Julius (**2,** 763) an Flammen beobachteten zusammen. Der Schluss, dass daher die Strahlung der Flammen als reine Temperaturstrahlung aufzufassen sei, für welche der chemische Prozess unwesentlich ist, scheint dem Referenten allerdings dadurch noch nicht erwiesen zu sein. Es giebt wohl unzweifelhaft Flammen, deren Strahlung ihrer Temperatur in keiner Weise entspricht, z. B. die Flamme des glimmenden Phosphors. *W. O.*

---

39. Über den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes von P. Galitzin (Wied. Ann. **50**, 521—545. 1893). Nach der von Ramsay und Young empfohlenen Methode des Siedens geeigneter Flüssigkeiten unter beliebig

einzustellendem Druck wurde ein Dampfbad angeordnet (Siedeflüssigkeit Naphthalin), in welchem ein Glycerinbad befestigt war, das die zu untersuchenden Röhren aufnahm. Untersucht wurde ausschliesslich Äther, der sehr sorgfältig luftfrei gemacht wurde; über seine sonstige Reinheit findet sich keine Angabe.

Das Verschwinden des Meniskus erfolgte bei 193·8 — 194·2°, unabhängig von der Substanzmenge in der Raumeinheit, das Wiedererscheinen bei 193·2 — 193·5, also etwa 0·6° tiefer. Unhomogenitäten erscheinen aber bei derselben Temperatur wieder, wo der Meniskus verschwindet. Die Nebelbildung ist keine notwendige Erscheinung.

Ferner schildert der Verfasser eine Anzahl unerwarteter Erscheinungen, aus denen hervorgeht, dass bei konstanter Temperatur beim kritischen Punkt langsame Zustandsänderungen zu beobachten sind; die beiden Anteile (Dampf und Flüssigkeit), welche alsdann gleich sein sollten, sind es nicht, und Erwärmen auf höhere Temperaturen bringt dauernde Veränderungen im Verhalten des Äthers hervor. Der Verfasser schliesst, dass die gewöhnliche, einfache Theorie des kritischen Zustandes einer Erweiterung bedarf und hofft, eine solche auf Grund von Anschauungen über verschiedene Molekularkomplexe in Flüssigkeit und Dampf zu geben. Vorher wäre allerdings festzustellen, ob der Äther die Operationen unverändert überstanden oder sich teilweise zersetzt, resp. umgesetzt hat. Ehe der Nachweis erbracht ist, dass völlig reine und homogene Flüssigkeiten das anomale Verhalten zeigen, glaubt der Referent die üblichen einfachen Anschauungen nicht aufgeben zu müssen.

W. O.

---

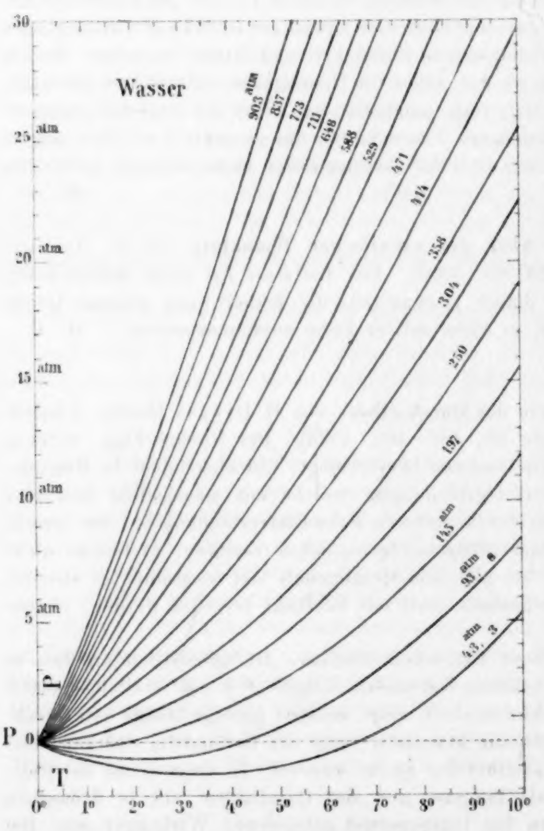
40. Untersuchungen über die alkalischen Phenolate von R. de Forcrand (A. ch. ph. (6) **30**, 56—98. 1893). Der Verfasser hat seine thermochemischen Untersuchungen über diesen Gegenstand, die früher nach anderer Quelle einzeln erwähnt worden sind, in abgerundeter Form zusammengestellt. *W. O.*

---

41. Zur Pharmakologie des Quecksilbers von H. Dreser (Archiv f. exper. Pathologie und Pharmakologie **32**, 456—466. 1893). Der Niederschlag, welchen Quecksilberchlorid und Eiweisslösungen hervorbringt, löst sich leicht in Natriumthiosulfat und anderen Schwefelverbindungen (welche mit Quecksilber komplexe Verbindungen bilden) auf. In der komplexen Thiosulfatverbindung hat das Quecksilber den grössten Teil seiner giftigen Eigenschaften verloren; es hemmt nicht die Gärung, Frösche gehen bei gleichem Metallgehalt viel langsamer zu Grunde, wenn sie mit dem Kaliumdoppelsalz statt mit Sublimat vergiftet werden, ebenso Fische u. s. w.

Der Verfasser führt diese Eigentümlichkeiten, die namentlich an dem in krystallisiertem Zustande erhaltenen Kaliumsalz $3 Hg S^4 O^6 + 5 K^2 S^2 O^3$ beobachtet wurden, mit Recht auf die Abwesenheit, resp. äusserst geringe Menge von Quecksilberionen zurück und beweist die komplexe Natur der Verbindung dadurch, dass bei der Elektrolyse das Quecksilber zur Anode wandert. Im Organismus der Kaltblüter zersetzt sich das Salz langsam und das Quecksilber übt in demselben Masse seine gewöhnlichen, an den Ionenzustand gebundenen Wirkungen aus. Bei Warmblütern wurde kein Unterschied beobachtet; vermutlich geht bei diesen der Zerfall der komplexen Verbindung schneller vor sich. Dagegen blieben beim komplexen Salz alle lokalen Reizerscheinungen aus.

Der vorstehende Bericht zeigt, von welcher Bedeutung die Dissociationstheorie auch für die scheinbar so fernliegenden Gebiete der Physiologie und Pharmakodynamik ist. In der That ist es leicht, noch an weiteren Beispielen zu zeigen, wie sehr diese Theorie das Verständnis der Vorgänge im Organismus erleichtert. Beispielsweise ist es bekannt, dass die Salze eines Alkaloids mit den verschiedensten Säuren gleiche Wirkung haben, während die Einführung einer Methyl- oder Äthylgruppe alsbald sehr verschiedene Reaktionen hervorruft. Die Ursache liegt daran, dass im ersten Falle das wirksame Ion dasselbe bleibt, im zweiten nicht. — Ferner hat Pfeffer gezeigt, dass die verschiedenen Salze der Äpfelsäure gleiche anlockende Wirkung auf Schwärmsporen von Algen ausüben; Äpfelsäureester ist dagegen unwirksam. Auch hier ist im ersten Falle das gleiche Ion vorhanden, im zweiten nicht, da die Ester nicht dissociiert sind. Diese Beispiele liessen sich leicht vermehren. *W. O.*



42. Abhandlungen über die Elastizität und Ausdehnung der Flüssigkeiten bis zu sehr hohen Drucken von E. H. Amagat (A. ch. ph. (6) **29**, 505 bis 574. 1893). Die Untersuchungen erstrecken sich zwischen den Grenzen 0° und 50° und bis 3000 Atmosphären über die Flüssigkeiten: Wasser, Äther, Äthyl-, Methyl-, Propyl-, Allylalkohol, Aceton, Äthylchlorid, -bromid, -jodid, Schwefelkohlenstoff, Phosphorchlorür. Es ist leider nicht möglich, die Ergebnisse dieser wertvollen Arbeit, welche in zahlreichen Tabellen niedergelegt sind, in einem kurzen Auszuge wiederzugeben, und es muss daher ein Hinweis auf das Original genügen. Um indessen eine Anschauung von einem der vielen interessanten Ergebnisse zu liefern, sei hier ein Diagramm beigefügt, welches die Ausdehnung des Wassers bei verschiedenen Drucken darstellt, das jeweilige Volum bei 0° als Einheit genommen. Man sieht, wie zwischen 145 und 197 Atm. die Anomalie der Ausdehnung verschwindet; das Wasser hat über 197 Atm. kein

Dichtemaximum mehr. Gleichzeitig wird die Ausdehnungskurve immer geradliniger, je grösser der Druck ist. *W. O.*

---

43. Chemisch-dynamische Studie über die Zersetzung der Oxalsäure durch Ferrisalze unter dem Einflusse der Wärme von G. Lemoine (A. ch. ph. (6) **30**, 289—395. 1893). Die umfangreiche Abhandlung enthält eine Vorstudie für eine Arbeit über die Wirkung des Lichtes auf Ferrioxalat, indem zunächst die Wirkung der Wärme allein studiert wird.

Die meisten Versuche wurden mit Oxalsäure und Eisenchlorid in äquivalenten Mengen angestellt, sie verliefen nach der Formel $\log\left(1-\frac{y}{p}\right) = -Kt$, wo p die Gesamtmenge der entwickelten Kohlensäure oder des gebildeten Ferrosalzes ist, und y die zur Zeit t entwickelte Menge; K ist eine Konstante. Es ist also eine Reaktion erster Ordnung. Versuche ergaben, dass K mit steigender Verdünnung zunimmt; der Einfluss der Temperatur θ wird durch $\log K = -20{\cdot}615\frac{114{\cdot}19-\theta}{273+\theta}$ dargestellt. Bis 40° hinunter konnte die Reaktion nachgewiesen werden, doch erfolgt sie dort mit äusserster Langsamkeit. Der Einfluss der Verdünnung Δ (Liter für ein Gramm-Äquivalent) wird dargestellt durch $K = 0{\cdot}9938 + 1{\cdot}435 \log(\Delta + 0{\cdot}01)$ bei 100°; je höher die Temperatur ist, um so mehr wächst der Einfluss der Verdünnung.

Auch bei einem Überschuss von Oxalsäure gilt die Reaktionsgleichung erster Ordnung; ein kleinerer Überschuss beschleunigt, ein grösserer verlangsamt. Auch für Überschüsse von Eisenchlorid gilt die Formel; solche wirken verzögernd. Von fremden Stoffen wirkt Eisenchlorür etwas verlangsamend, Salzsäure sehr stark verlangsamend, so dass die Reaktion fast aufgehoben werden kann. Salzsäure plus Eisenchlorür in dem Verhältnis, wie sie bei der Reaktion entstehen, sind so gut wie unwirksam. Alkalichlorüre wirken verlangsamend, für äquivalente Mengen gleich stark. Poröse Stoffe sind unwirksam.

Reines Ferrioxalat zersetzt sich nicht nach der einfachen Formel, der Verf. giebt eine kompliziertere $\frac{dy/p}{dt} = 0{\cdot}47\,(1-y/p)^{4{\cdot}4}$. Verdünnung beschleunigt etwas, Zusatz von Kaliumoxalat hebt die Reaktion fast völlig auf. Salzsäure verzögert und ändert gleichzeitig den Verlauf, indem der Exponent 4·4 abnimmt.

Ferrisulfat an Stelle des Chlorids giebt eine veränderte Reaktionsgleichung. $\frac{dy/p}{dt} = 0{\cdot}18\,(1-y/p)^2$; Wasser beschleunigt, aber weniger als beim Chlorid. Ferrinitrat und -acetat geben Nebenreaktionen.

Es folgen nunmehr thermochemische Messungen, über welche schon früher berichtet worden ist, ferner hat der Verf. kolorimetrische Versuche angestellt. Auf die schliesslich gegebene Theorie der Vorgänge muss verwiesen werden.

W. O.

---

44. Über Dichtungen für Vakuum und Druck von L. Mach (Zeitschr. f. Instrumentenk. **13**, 428—429. 1893). Die zu dichtenden Flächen werden mit Roseschem oder Woodschem Metall überzogen. Daneben sind Kanäle vorgesehen, durch welche Wasserdampf von 100° geleitet wird, wodurch sich die Flächen zusammenlöten. Das Überziehen wird durch Eintauchen der Metallteile in siedendes

Wasser mit etwas Salmiakwasser bewerkstelligt; Erhitzen an der Luft ist unzweckmässig. Soll die Verbindung gelöst werden, so wird der Teil mit Leinwand umwickelt und mit siedendem Wasser übergossen. (Anblasen mit einem Dampfstrahl dürfte bequemer und sauberer sein. Ref.) *W. O.*

---

45. Über die Ursachen der Gärungen und Infektionskrankheiten und deren Beziehungen zum Kausalproblem und zur Energetik von F. Hueppe (Berl. klin. Wochenschrift 1893. 52 S.). Wenn auch der Inhalt dieser lesenswerten Arbeit (die auf der Naturforscherversammlung zu Nürnberg, Sept. 1893, zum Vortrag gebracht worden ist), vorwiegend sich an Mediziner, Physiologen und Pathologen wendet, so ist doch auch von allgemeinerem Interesse der vom Verf. in den Vordergrund gestellte Gedanke, dass auch bei der sogenanten „Auslösung" ein bestimmtes Mengenverhältnis zwischen der zur Auslösung verwendeten und der ausgelösten Energie bestehen müsse. Dieser Gedanke wird besonders zur Kritik der Krankheitstheorieen u. dergl. angewendet.

Wiewohl der Ref. mit den Darlegungen des Verf. nicht überall sich einverstanden erklären kann, so ist doch die Schrift als in hohem Grade anregend auch Lesern zu empfehlen, denen das Interesse an den angeregten pathologischen Fragen ferner liegt. Sie ist eine dringende Aufforderung zum systematischen energetischen Ausbau der Lehre von den Hemmungen, Auslösungen u. dergl., die jedenfalls in mehrere wohl zu unterscheidende Gruppen zerlegt werden müssen. Insbesondere sind die nach einmaliger und punktueller Auslösung vollständig verlaufenden Reaktionen (z. B. die Knallgasexplosion) von denen zu trennen, welche nur so lange erfolgen, als die „Auslösung" wirkt (z. B. die Zuckerinversion). Letztere sind proportional der auslösenden Ursache, erstere von ihrem Betrage unabhängig. *W. O.*

---

46. Kommentar zu den Prinzipien der Thermodynamik von P. Duhem. II. Das Prinzip von Sadi Carnot und von R. Clausius (Journ. de Mathématiques (4) **9**, 293—359. 1893). In derselben Weise, wie früher (**11**, 276) den ersten Hauptsatz, behandelt der Verf. nunmehr den zweiten. Was den Charakter und Zweck der Abhandlung anlangt, so kann auf den früheren Bericht verwiesen werden. *W. O.*

---

47. Über ein exaktes Verfahren zur Ermittelung der Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische von V. Meyer und A. Münch (Ber. **26**, 2421 bis 2432. 1893). Nachdem sich ergeben hatte, dass Explosionstemperaturen beim Durchleiten von Gasen durch erhitzte Röhren ganz unzuverlässige Resultate ergaben, wurde ein Gefäss für das explodierende Gasgemenge in das Gefäss eines Luftthermometers hineingesetzt, damit man der Temperatur möglichst sicher war. Es ergab sich, dass dies eine unnötige Vorsichtsmassregel war, denn die Explosionstemperatur schwankte zwischen weiten Grenzen und erweist sich daher nicht als eine Konstante. Soweit aus den stark abweichenden Resultaten sich Mittel ziehen lassen, ergab sich, dass bei gesättigten Kohlenwasserstoffen die Entzündungstemperatur mit steigendem Kohlenstoffgehalt niedriger wird. *W. O.*

---

48. Über die Schmelzpunkte anorganischer Salze von V. Mayer und W. Riddle (Ber. **26**, 2443—2451. 1893). Die Salze wurden in einem grossen Platintiegel geschmolzen; für die Temperaturmessungen diente das Luftthermometer. Zur Kontrolle des Verfahrens wurden die Schmelzpunkte von Naphthalin (80·4). Anthrachinon (275°), Zink (419°) gemessen und richtig gefunden.

Die erhaltenen Zahlen sind:

$NaCl$	851°	KCl	766
$NaBr$	727°	KBr	715
NaJ	650	KJ	623
Na^2CO^3	1098	Na^2CO^3	1045
Na^2SO^4	843	K^2SO^4	1073
$Na^2B^4O^7$	878		

Einfache Beziehungen zeigen sich nicht. Die Versuche werden fortgesetzt.

W. O.

---

49. Die Knicke der Hydrattheorie von W. Meyerhoffer (Ber. **26**, 2475—2478. 1893). Da der Verf. annimmt, dass die Annahme von „Knicken" in den Gefrierpunktskurven von Lösungen meist vom Standpunkt der Dissociationstheorie aus bekämpft werde (was thatsächlich gar nicht der Fall ist), so betont er, dass man die Gefrierpunktskurve als eine Löslichkeitskurve des Eises betrachten könne. Auf Grund des (zuerst im Jahre 1883 vom Ref. in prinzipieller Weise aufgestellten) Satzes, dass Knicke in Löslichkeitskurven nur dort eintreten, wo die Beschaffenheit des festen Körpers, mit dem die Lösung im Gleichgewicht ist, eine plötzliche Änderung erleidet, wird geschlossen, dass die Gefrierpunktskurve entweder keine Knicke haben kann, oder, falls das Eis sich etwa in eine andere Modifikation verwandelte, Knicke bei denselben Temperaturen unabhängig von der Beschaffenheit des gelösten Salzes aufweisen müsste.

W. O.

---

50. Über einige Eigenschaften des Hydroxylamins und seiner Homologen von J. W. Brühl (Ber. **26**, 2508—2520. 1893). Hydroxylamin zeigt bei 23·5° die Dichte 1·2044, die Brechungskoëffizienten $H_\alpha = 1{\cdot}4380$, $Na = 1{\cdot}4405$, $H_\beta = 1{\cdot}4465$, daher die Molekularrefraktion 7·193 für α, 7·228 für Na. Die molekulare Dispersion zwischen H_α und H_γ ist 0·190. An Homologen des Stoffes wurden folgende Molekularrefraktionen beobachtet:

	H_α	Na	Dispersion
β-Methylhydroxylamin	11·74	11·80	0·31
β-Äthylhydroxylamin	16·78	16·83	0·39

An diese Messungen schliesst der Verf. eine Diskussion, die er fortzusetzen gedenkt.

W. O.

---

51. Über das dritte Prinzip der Energetik von W. Meyerhoffer (C. r. **117**, 363. 1893). Der Verf. beansprucht gegenüber Le Chatelier die Priorität bezüglich des Gesetzes, dass die Kapazitätsgrössen der Energetik in geschlossenen Gebilden konstant bleiben, und citiert zu diesem Zwecke einige Stellen aus seiner in dieser Zeitschrift (**7**, 557) erschienenen Abhandlung. Hiergegen macht Le Chatelier (C. r. **117**, 513—516. 1893) geltend, dass beide unter Kapazität verschie-

dene Dinge verstehen; nach Meyerhoffer ist sie proportional der Masse, während Le Chatelier keine solche allgemeine Beziehung statuiert. Zur Sache selbst bemerkt er, dass das dritte Prinzip seiner Meinung nach zur Vervollständigung der Thermodynamik notwendig sei, und formuliert es folgendermassen: Es ist unmöglich, einem System von Körpern Energie zu entziehen, ohne dass mindestens zwei Teile desselben entgegengesetzte Änderungen erfahren.

Der Kuriosität wegen sei bemerkt, dass der letztgenannte Verf. das bekanntlich von Mayer zuerst ausgesprochene Erhaltungsprinzip konsequent das von Joule nennt. *W. O.*

---

52. **Über den elektrischen Transport der Wärme** von L. Houllevigue (C. r. **117,** 516—518. 1893). Wird ein Eisendraht magnetisiert, so hat er gegen andere Metalle, z. B. Kupfer, ein anderes Potential, als im früheren Zustande. Eine Kette *Cu-Fe-Cu* müsste daher einen Strom geben, wenn das Eisen an der einen Lötstelle magnetisch wird. Da andererseits keine dauernde Energiequelle vorhanden ist, so muss geschlossen werden, dass der Potentialunterschied zwischen den magnetischen und unmagnetischen Teilen des Eisens gerade kompensiert wird. Daher muss in einem teilweise magnetisierten Eisenstab ein Thomson-Effekt entstehen, der von den Potentialverschiedenheiten seiner Teile herrührt.

Der Verf. hat eine derartige Wirkung in der That nachweisen können. *W. O.*

---

53. **Die spezifischen Wärmen der Metalle** von J. W. Richards (Chem. News **68,** 58, 69, 82, 93, 105. 1893). Die Abhandlurg enthält eine sehr fleissige und vollständige Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen nebst einigen eigenen Arbeiten des Verf., über welche bereits an anderer Stelle berichtet worden ist. *W. O.*

---

54. **Über die Spannkräfte des Wasserdampfes in Temperaturen zwischen 82 und 100 Grad** von H. F. Wiebe (Zeitschr. f. Instr. **13,** 329—335. 1893). Beim Vergleich der nach dem Luftthermometer bestimmten Korrekturen von Siedethermometern mit den aus der Benutzung der Regnaultschen Dampfdruckzahlen sich ergebenden Siedepunkten des Wassers stellte sich heraus, dass letztere mit einem Fehler behaftet sein müssen. Eine systematische Versuchsreihe ergab folgende Unterschiede:

	Millimeter	Grade
82°	+ 0·63	0.041
84	0·62	0·038
85	0·49	0·028
86	0·53	0·030
90	0·64	0·032
95	0·52	0·022
100	0·00	0·000

Die Unterschiede sind positiv, d. h. die thatsächlichen Drucke oder Temperaturen sind höher, als die aus den von Broch berechneten Tabellen nach Regnaults Messungen sich ergebenden. Der Verf. beabsichtigt, die Arbeit zu vervollständigen und ausführliche Tabellen zu berechnen. *W. O.*

---

55. Über die Beziehung zwischen der Fällung der Chloride durch Salzsäure und der Erniedrigung des Gefrierpunktes von R. Engel (C. r. **117**, 485—88. 1893). Der Verf. findet sein annäherndes Gesetz, dass bei der Verdrängung der Chloride durch Salzsäure die Gesamtmenge des Chlors in gleichen Volumen der Lösungen unverändert bleibt, ausser bei 0° auch bei 13° und 75° bestätigt. Auch erweist es sich für das Doppelsalz Ammoniumkupferchlorid gültig. Der Verf. findet die Erklärung von Nernst aus der Löslichkeitsbeeinflussung durch die Chlorionen ungenügend (warum, wird nicht gesagt) und stellt Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung an, aus denen sich ergiebt, dass das zweiwertige Chlorid $CaCl^2$ in sehr konzentrierten Lösungen molekulare Erniedrigungen bis zu 78 zeigt, welcher Wert doppelt so gross ist, als der für NH^4Cl (36) und meint, dass hierdurch ein erhebliches Licht auf die Frage geworfen wird, das indessen noch gewisse Schwierigkeiten übrig lässt, die beim Ätznatron auftreten.

Ferner findet der Verf., dass das Produkt aus dem Gefrierpunkt der gesättigten wässerigen Lösung der einwertigen Alkalihalogenide und der Zahl der in dieser Lösung enthaltenen Wassermolekeln einen konstanten Wert giebt. Bei NH^4Cl, KCl, KJ, $NaBr$, NH^4J schwankt der Wert zwischen 17·6 und 19·4, für die zweiwertigen Verbindungen $SrCl^2$ und $CaCl^2$ ist er doppelt so gross.

W. O.

---

56. Über die Krystallisation des Wassers bei der Druckverminderung unter null Grad von E. H. Amagat (C. r. **117**, 507—509. 1893). Mit Hilfe eines kräftigen Kompressionsapparates hat der Verf. einen Eiscylinder zunächst durch Druck verflüssigt und dann durch Vermindern des Druckes der Krystallisation eingeleitet. Die Erscheinung liess sich gut hervorrufen, genaue Messungen sind noch nicht gemacht. *W. O.*

---

57. Über die kinetische Deutung der Funktion der Dissipation von L. Natanson (C. r. **117**, 539—542. 1893). Auf Grund früherer Rechnungen und unter Benutzung bestimmter kinetischer Annahmen für die Gesetze des Stoffes der Molekeln gelangt der Verf. zu einem Ausdruck für den Wert der inneren Energieänderung in einer Flüssigkeit, nachdem sie eine beliebige Störung erfahren hat, welcher sich als eine Summe von lauter Quadraten darstellt, mithin positiv ist. Dieser Wert ändert demgemäss sein Zeichen nicht, wenn die Parameter das ihrige ändern, und stellt somit den irreversiblen Teil des Vorganges dar. Er fällt zusammen mit dem von Lord Rayleigh Dissipationsfunktion genannten Ausdruck. *W. O.*

---

58. Bestimmungen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer elektrischen Störung längs einem Kupferdraht mittels einer von jeder Theorie unabhängigen Methode von R. Blondlot (C. r. **117**, 543—545. 1893). An zwei gleichen röhrenförmigen Kondensatoren sind die äusseren Belegungen in zwei unabhängige Teile zerlegt, die beide mit zwei Entladungsspitzen in Verbindung stehen, und zwar ist der eine Teil der äusseren Belegung unmittelbar, der andere durch je zwei Drähte von 1029 Meter mit den Spitzen verbunden. Sind die inneren Belegungen durch ein Induktorium geladen, und entladen sie sich dann durch eine Funkenstrecke, so gehen durch die mit den äusseren Belegungen verbundenen Spitzen zwei Entladungen, von denen die eine gegen die andere um die Zeit ver-

zögert ist, welche zum Durchlaufen der 1029 m langen Drahtleitung erforderlich war. Der Doppelfunke wird mittels eines rotierenden Spiegels photographiert und gestattet in bekannter Weise die Zeit zwischen beiden Entladungen zu messen. Zwei Reihen gaben 296·4 und 298·0 Kilometer in der Sekunde, also sehr nahe die Lichtgeschwindigkeit. *W. O.*

---

59. Einfluss organischer Lösungsmittel auf das Drehvermögen von P. Freundler (C. r. **117,** 556—558. 1893). Bei Gelegenheit der Untersuchung der Ester der Diacetylweinsäure ergab sich wiederum der bekannte Einfluss des Lösungsmittels. Bei seinen ausgedehnten Versuchen darüber fand der Verf. einige besonders auffällige Beispiele, selbst Umkehrungen des Zeichens. Die sauerstoffhaltigen Lösungsmittel stören am wenigsten.

Um die Ursache der Erscheinung zu ermitteln, hat der Verf. kryoskopische Messungen vorgenommen. Diese ergaben für den Propylester in Äthylenbromür normale Werte des Molekulargewichts, in Benzol dagegen zu kleine. Dieses Ergebnis (welches völlig den bisherigen Erfahrungen widerspricht, nach welchen Benzol die Tendenz hat, grosse Molekulargewichte zu geben) meint der Verf. auf eine Dissociation deuten zu müssen, welche der Dissociation in wässerigen Salzlösungen analog wäre. (Der Ref. muss diesen Schluss als recht bedenklich bezeichnen, und ist eher geneigt an einen Irrtum in der Messung zu glauben!) *W. O.*

---

60. Einfluss von Magnetismus und Wärme auf den Transport der Ionen von Silvio Lussana (Estratto d. Atti d. R. Istituto Veneto d. sc., lettere ed arti Band 4, Ser. 7, 1892—93). Die Überführungszahlen wässriger Lösungen von Nickelsulfat (13 prozentig), Natriumchlorid (17 prozentig), Kaliumchlorid (17 prozentig) und Kupferchlorid (0·9 prozentig) wurden bei verschiedenen Temperaturen im Abstand bis zu 65° bestimmt. Bei allen vier Salzen wuchs auffälliger Weise die Überführungszahl des Anions proportional der absoluten Temperatur und zwar nicht unbedeutend; die Überführungszahl des Kations müsste demnach proportional der absoluten Temperatur abnehmen. Da die Überführungszahl des Anions stets grösser als 0·5 war, so widerspricht dieser Befund — die Richtigkeit der Ergebnisse vorausgesetzt — der bisherigen Annahme, dass sich die Überführungszahlen der verschiedenen Ionen mit steigender Temperatur einander nähern. Die Versuche stimmen mit denen von Bein (s. Ref. diese Zeitschr. 11, 128), der z. T. mit den gleichen Salzen, allerdings in viel verdünnteren Lösungen, gearbeitet hat, nicht überein.

Die Wanderungsgeschwindigkeit von Eisenionen in einer Eisenvitriollösung wird durch den Einfluss eines magnetischen Feldes ein wenig vermindert. Der elektrische Widerstand dieser Lösung wird durch ein magnetisches Feld, dessen Kraftlinien senkrecht zur Richtung des Stromes stehn, nicht geändert; die Intensität des Feldes war nicht gering, ein Elektromagnet mit 40 Bunsen erzeugte es.

M. Le Blanc.

Über die dispersionsfreie Molekularrefraktion einiger organischer Verbindungen.

Von

Hans Jahn und **Guido Möller**.

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Landolt für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen, dass die auf unendlich lange Wellen bezügliche Molekularrefraktion dieser Verbindungen eine unverkennbar konstitutive Eigenschaft ist[1]). Um für die weitere Beleuchtung dieser Frage Material zu schaffen, wurde die nachstehende Untersuchung ausgeführt.

Bezüglich der zur Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten benutzten Methode, sowie des bei den Messungen eingehaltenen Verfahrens, sei auf die erwähnte Abhandlung von Landolt und Jahn verwiesen, Es wurden zunächst die Chlor- und Bromderivate einiger Kohlenwasserstoffe untersucht. In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet:

t die bei der Beobachtung herrschende Temperatur,

d die bei derselben Temperatur ermittelte Dichte der Substanz bezogen auf die des Wassers von 4° C. als Einheit.

φ das Verhältnis der Ausschläge der beiden Elektrometer,

k die der Temperatur t entsprechende Dielektrizitätskonstante des Metaxyloles,

k_x die derselben Temperatur entsprechende Dielektrizitätskonstante der untersuchten Flüssigkeit,

$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$ die Lorentzsche Konstante.

Tabelle I.

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Amylchlorid	10·4°	0·87983	2·7708			
			2·7216			
			2·7810			
			2·7200			
			2·7835			
			2·7554	2·3577	6·4966	0·73528

[1]) Landolt und Jahn, Diese Zeitschr. **10**, 289. 1892.

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Amylchlorid	11·8°	0·87836	2·7652			
			2·7952			
			2·7890			
			2·7855			
			2·7483			
			2·7766	2·3551	6·5391	0·73585
Äthylenchlorid	0°	1·2808	4·8056			
			4·8758			
			4·8473			
			4·8007			
			4·8186			
			4·8290	2·3431 $t = 16.3^0$	11·315	0·6048
Amylbromid	10·3°	1·2244	2·7006			
			2·6645			
			2·6671			
			2·6706			
			2·6713			
			2·6748	2·3577	6·3066	0·52176
	10·2°		2·6065			
			2·5868			
			2·5945			
			2·5875			
			2·6114			
			2·5974	2·3577	6·1240	0·51511
Äthylenbromid	10·4°	2·1968	2·0507			
			2·0092			
			2·0663			
			2·0310			
			2·0405			
			2·0395	2·3577	4·8086	0·25463
	9·5°	2·1982	2·0671			
			2·0713			
			2·0528			
			2·0474			
			2·0743			
			2·0626	2·3594	4·8666	0·25617
						0·25540
Brombenzol	10·5°	1·5119	2·3558			
			2·3354			
			2·3278			
			2·3380			
			2·3385			
			2·3391	2·3576	5·5146	0·39737
	14·1°	1·5072	2·2620			
			2·2673			
			2·2894			
			2·2685			
			2·2643			
			2·2703	2·3507	5·3368	0·3922
						0·3948

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Chlorbenzol	16·5°	1·1058	2·3551			
			2·3666			
			2·3856			
			2·3852			
			2·3814			
			2·3748	2·3460	5·5713	0·54600
	17·7°	1·1046	2·3526			
			2·3748			
			2·3696			
			2·3692			
			2·3643			
			2·3661	2·3438	5·5457	0·54538
						0·5457
Benzylchlorid	10·5°	1·1172	2·9892			
			3·0396			
			3·0518			
			2·9550			
			3.0054			
			3·0083	2·3576	7·0923	0·59975
	15°	1·1129	2·8940			
			2·8896			
			2·8882			
			2·8672			
			2·8816			
			2·8841	2·3490	6·7748	0·59135
						0·5956
Chlortoluol	18·2°	1·0793	2·2432			
			2·2583			
			2·2598			
			2·2358			
			2·2415			
			2·2477	2·3428	5·2660	0·54398
	14·2°	1·0832	2·2408			
			2·2560			
			2·2755			
			2·2760			
			2·2640			
			2·2625	2·3504	5·3178	0·54472
						0·54435
Amylchlorid tertiär	17·2°	0·86554	3·9581			
			3·9763			
			3·9915			
			3·9423			
			3·9691			
			3·9675	2·3447	9·3028	0·84858

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Amylchlorid, tertiär	14·7°	0·86805	3·9770			
			4·0189			
			4·0159			
			4·0135			
			3·9645			
			3·9978	2·3431	9·3674	0·84799
				$t = 18^0$		0·8483
Amylenbromid	15·4°	1·6666	2·3606			
			2·3706			
			2·3871			
			2·3700			
			2·3417			
			2·3660	2·3431	5·5437	0·36141
	13·2°	1·6707	2·3615	$t = 13^0$		
			2·4257			
			2·4220			
			2·3886			
			2·3621			
			2·3920	2·3504	5·6222	0·36297
						0·36219
Anilin	14·3°	1·0270	3·1652			
			3·1550			
			3·1412			
			3·0886			
			3·1010			
			3·1302	2·3503	7·3571	0·66152
	16·1°	1·0241	3·0186			
			3·0412			
			3·0373			
			3·0381			
			3·0446			
			3·0359	2·3468	7·1248	0·65543
						0·6585
Chloranilin	15°	1·2185	5·6732			
			5·6853			
			5·6727			
			5·8693			
			5·7452			
			5·7091	2·3490	13·410	0·66091
	16·5°	1·2173	5·4283			
			5·4489			
			5·4105			
			5·4368			
			5·5107			
			5·4471	2·3460	12·779	0·65474
						0·6578

Die Brechungsexponenten derselben Substanzen für die Strahlen des sichtbaren Spektrums wurden mit Hilfe eines Spektrometers von Hildebrand und Schramm nach der Methode der kleinsten Ablenkung und zwar für die drei Wasserstofflinien (H_α, H_β, H_γ) sowie für gelbes Natriumlicht bestimmt. Der brechende Winkel des Hohlprismas betrug 60°. In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet:

t die Temperatur der in dem Prisma enthaltenen Flüssigkeit,

d die auf dieselbe Temperatur bezügliche Dichte der Substanz (Wasser von 4° C. = 1),

μ_α den der Linie H_α, μ_β „ „ „ H_β, μ_γ „ „ „ H_γ, μ_ϑ „ „ „ D } entsprechenden Brechungsexponenten,

A, B } die Konstanten der Cauchyschen Dispersionsformel: $\mu = A + \frac{B}{\lambda^2}$.

Tabelle II.

Substanz	t	d	μ_α	μ_β	μ_γ	μ_ϑ	A	B
Amylchlorid	18·2°	0·87197	1·4076	1·4150	1·4192	1·4097	1·3987	0·3851
Amylbromid	12·8	1·2214	1·4427	1·4517	1·4570	1·4450	1·4317	0·4754
Äthylenchlorid	17·0	1·2604	1·4444	1·4528	1·4577	1·4466	1·4342	0·4416
Äthylenbromid	13·5	2·1940	1·5383	1·5526	1·5611	1·5421	1·5207	0·7598
Brombenzol	13·2	1·5084	1·5585	1·5781	1·5904	1·5635	1·5339	1·0629
Chlorbenzol	15 °	1·1019	1·5219	1·5391	1·5499	1·5268	1·5003	0·9338
Benzylchlorid	15·4	1·1138	1·5367	1·5542	1·5652	1·5415	1·5146	0·9535
Chlortoluol	15·4	1·0841	1·5213	1·5381	1·5486	1·5260	1·5003	0·9097
Amylchlorid, tertiär	13·5	0·86989	1·4054	1·4138	1·4181	1·4082	1·3956	0·4224
Amylenbromid	15	1·6700	1·5060	1·5178	1·5240	1·5094	1·4920	0·6040

Vergleicht man die Quadratwurzeln der Dielektrizitätskonstanten mit der Konstante A der Cauchyschen Formel, beide Grössen auf dieselbe Temperatur bezogen, so ergeben sich folgende Resultate:

	$\sqrt{k}$	A
Amylchlorid	2·5284	1·3987
Amylchlorid (tertiär)	3·0737	1·3956
Amylbromid	2·4853	1·4317
Äthylenchlorid	3·259	1·4342
Äthylenbromid	2·1940	1·5207
Brombenzol	2·3274	1.5339
Chlorbenzol	2·3504	1·5003
Benzylchlorid	2·6291	1·5146
Chlortoluol	2·3064	1·5003
Amylenbromid	2·3648	1·4920

Für die untersuchten Verbindungen ist also durchweg $\sqrt{k} > A$, dieselben zeigen ausnahmslos anormale Dispersion.

Für die dispersionsfreien Molekularrefraktionen ergeben sich die folgenden Werte, die den für die rote Wasserstofflinie bestimmten Molekularrefraktionen gegenübergestellt sind.

	$M \frac{k-1}{k-2} \frac{1}{d}$	$M \frac{\mu_\alpha^2-1}{\mu_\alpha^2-2} \frac{1}{d}$
Amylchlorid	78·27	30·03
Amylchlorid (tertiär)	90·11	29·95
Amylbromid	78·045	32·67
Amylenbromid	83·44	40·98
Äthylenchlorid	60·29	20·81
Äthylenbromid	47·877	26·76
Chlorbenzol	61·22	31·05
Brombenzol	61·82	33·49
Benzylchlorid	75·14	35·36
Chlortoluol	68·68	35·46
Anilin	61·13	—
Chloranilin	83·67	—

Aus diesen Zahlen geht zunächst hervor, dass die beiden untersuchten isomeren Chloride — primäres und tertiäres Amylchlorid, Benzylchlorid und Chlortoluol — wohl für das rote Wasserstofflicht, aber durchaus nicht für die unendlich langen Wellen gleiche Molekularrefraktion haben.

Die Chlor- und die Bromverbindungen desselben einwertigen Radikales haben für unendlich lange Wellen angenähert die gleiche Molekularrefraktion, während die letzteren für das rote Wasserstofflicht um konstante Werte von einander abweichen:

	$M \frac{k-1}{k+2} \frac{1}{d}$	$M \frac{\mu_\alpha^2-1}{\mu_\alpha^2+2} \frac{1}{d}$
Amylbromid	78·045	32·67
Amylchlorid	78·27	30·03
		Differenz 2·64
Brombenzol	61·81	33·49
Chlorbenzol	61·22	31·05
		Differenz 2·44

Für streng miteinander vergleichbare Reaktionen wie die Ersetzung eines im Benzolring befindlichen Wasserstoffatomes im Benzol oder Toluol durch Chlor sind die Differenzen der dispersionsfreien Molekularrefraktionen angenähert gleich gross:

Chlortoluol	68·68	Chlorbenzol	61·22
Toluol	33·20	Benzol	25·16
	35·48		36·06

Die Ersetzung eines Wasserstoffatomes im Pentan durch ein Chloratom bedingt eine grössere Steigerung der dispersionsfreien Molekularrefraktion:

Amylchlorid	78·27
Pentan	23·90
	54·37

Man hätte erwarten sollen, dass bei der Substitution von Chlor an die Stelle eines Wasserstoffatomes der Seitenkette im Toluol dieselbe Steigerung der Molekularrefraktion auftreten werde, wie bei dem Übergang von Pentan in Amylchlorid. Das ist nicht der Fall.

Benzylchlorid	75·14
Toluol	33·20
	41·94

Die gefundene Differenz liegt angenähert in der Mitte zwischen der Differenz von Chlortoluol und Toluol einerseits, Amylchlorid und Pentan andererseits.

Bei der Substitution eines Wasserstoffatomes im Anilin durch Chlor ergiebt sich die Differenz:

Chloranilin	83·67
Anilin	61·13
	22·54

Dasselbe wie für die Chlorverbindungen gilt auch für die untersuchten Bromverbindungen; es ergiebt sich durchweg, dass das dispersionsfreie Brechungsvermögen keineswegs additiv, sondern im hohen Grade von der Konstitution der jeweilig untersuchten Verbindungen abhängig ist. Für die auf rotes Wasserstofflicht bezüglichen Molekularrefraktionen bestehen diese Unterschiede nicht, wie die folgende Zusammenstellung ergiebt:

	$M \frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2} \frac{1}{d}$
Amylchlorid	30·03
Pentan	25·297
	4·733
Chlorbenzol	31·05
Benzol	25·92
	5·13
Chlortoluol	35·46
Toluol	30·78
	4·68

	$M \frac{\mu_a^2 - 1}{\mu_a^2 + 2} \frac{1}{d}$
Amylbromid	32·67
Pentan	25·297
	7·373
Brombenzol	33·49
Benzol	25·92
	7·57
Amylenbromid	40·98
Amylen	24·65
	16·33 = 2 × 8·17.

Hier ergeben sich also für die verschiedenen Verbindungen angenähert, wenn auch durchaus nicht scharf, dieselben Differenzen.

Auffallend ist, dass der Eintritt von zwei Bromatomen in das Amylen dieselbe Vergrösserung der dispersionsfreien Molekularrefraktion bedingt, wie der von einem Bromatom an die Stelle eines Wasserstoffatomes im Pentan.

Amylenbromid	83·44	Amylbromid	78·05
Amylen	29·30	Pentan	23·90
	54·19		54·15

Es wurden ferner die Dielektrizitätskonstanten einiger Fettsäuren gemessen.

Die Essigsäure bot Schwierigkeiten wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften. Die Bestimmungen wurden ausführbar, als man die Essigsäure mit Paraffinöl überschichtete.

Die für die Säuren gefundenen Werte sind in der nachstehenden Tabelle vereinigt.

Tabelle III.

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Essigsäure	16·5°	1.0554	2·9913			
			2·9567			
			2·9460			
			2·9815			
			2·9833			
			2·9718	2·3460	6·9718	0.63068
	17°	1·0545	3·0561			
			3·0214			
			3·0463			
			3·0039			
			3·0411			
			3·0338	2·3452	7·115	0·6362

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Propionsäure	18·7°	0·99483	1·3388 1·3414 1·3465 1·3443 1·3382			
			1·3419	2·3424	3·1433	0·418522
	18·7°	0·99483	1·3330 1·3430 1·3480 1·3440 1·3347			
			1·3405	2·3424	3·1401	0·41888
Buttersäure	16°	0·9631	1·2297 1·2319 1·2360 1.2354 1·2280			
			1·2324	2·3475	2·8930	0·40170
	16°	0·9631	2·2292 2·2318 2·2477 2·2279 2·2257			
			2·2325	2·3475	2·8923	0·40174
Valeriansäure	16·7°	0·9323	1·1370 1·1219 1·1347 1·1332 1·1309			
			1·1316	2·3460	2·6546	0·38129
	16·7°	0·9323	1·1232 1·1225 1·1222 1·1258 1·1112			
			1·1209	2·3460	2·6296	0·37756
Isobuttersäure	16·3°	0·95435	1·1227 1·1289 1·1253 1·1266 1·1233			
			1·1254	2·3465	2·6408	0·37047
	16·3°	0·95435	1·1208 1·1199 1·1175 1·2262 1·1240			
			1·1217	2·3455	2·6321	0·36920

Zwischen dem molekularen Brechungsvermögen der beiden isomeren Buttersäuren macht sich auch ein Unterschied geltend, auf den jedoch kein allzu grosses Gewicht zu legen ist, da die Isobuttersäure ein schwer rein zu erhaltendes Präparat ist. Für das molekulare Brechungsvermögen der normalen Buttersäure und der Propionsäure ergiebt sich angenähert dieselbe Differenz wie die, welche Landolt und Jahn für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe gefunden haben.

Buttersäure	35·271
Propionsäure	30·912
	4·359

Die Differenz zwischen der Valeriansäure und der Isobuttersäure hat sich etwas grösser herausgestellt, wahrscheinlich infolge nicht genügender Reinheit der letzteren:

Valeriansäure	38·615
Isobuttersäure	32·47
	6·145

Für das molekulare Brechungsvermögen der Essigsäure ergiebt sich der abnorm hohe Wert 37·92. Offenbar spielen hier die Molekularaggregate, auf die Horstmann, sowie Ramsay und Young besonders für die Essigsäure hingewiesen haben, eine Rolle.

Schliesslich wurden die Dielektrizitätskonstanten einiger Mischungen von bekannter Zusammensetzung ermittelt, um festzustellen, ob sich die dispersionsfreien Brechungsvermögen der beiden gemischten Substanzen einfach addieren oder nicht. Die untersuchten Lösungen waren durch Mischen gewogener Mengen der jeweiligen Substanzen hergestellt.

Tabelle IV.

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Toluol	14°	0·87131	1·0091			
			1·9956			
			0·9923			
			1·0014			
			1·0091			
			1·0007	2·3506	1·3525	0·3566
Mischung v. Toluol u. Metaxylol, enthält pro Gewichtseinheit	14·12°	0·87017	1·0063			
			1·0146			
			1·0203			
			1·0092			
0·49316 g Xylol			1·0065			
0·50684 g Toluol.			1·0073			
			1·0177	2·3506	2·3759	0·3613
						0·3567 berechnet

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Amylalkohol	14·3°	0·81593	6·7293 6·7768 6·7971 6·7893 6·8697 6·7904	2·3503	15·96	1·0209
I. Mischung von Xylol und Amylalkohol enthält pro Gewichtseinheit 0·25788 Xylol 0·74212 $C_5H_{12}O$.	14·6°	0·82782	4·7577 4·8199 4·7380 4·8394 4·8261 4·7962	2·3497	11·270	0·9343 0·84964 berechnet
II. Mischung von Xylol und Amylalkohol enthält pro Gewichtseinheit 0·54896 Xylol 0·45104 $C_5H_{12}O$.	14·7°	0·84297	2·5248 2·4786 2·5164 2·5130 2·5281 2·5122	2·3494	5·9024	0·73593 0·64587 berechnet
III. Mischung von Xylol und Amylalkohol enthält pro Gewichtseinheit 0·79702 Xylol 0·20298 $C_5H_{12}O$.	14·8°	0·85675	1·3502 1·3505 1·3418 1·3327 1·3374 1·3425	2·3494	3·1540	0·48781 0·49160 berechnet
IV. Mischung von Xylol und Amylalkohol enthält pro Gewichtseinheit 0·89015 Xylol 0·10985 $C_5H_{12}O$.	15°	0·86205	1·1558 1·1383 1·1536 1·1638 1·1633 1·1549	2·3490	2·713	0·4216 0·42975 berechnet
Amylalkohol (neue Probe)	15·1°	0·81535	6·7428 6·8006 6·7790 6·7987 6·7803	2·3488	15·925	1·0212
I. Mischung von Amylalkohol und Xylol enthält pro Gewichtseinheit 0·70077 $C_5H_{12}O$ 0·29923 Xylol.	14°	0·82990	4·5508 4·5510 4·5523 4·5488 4·5444 4·5489	2·3509	10·694	0·92019 0·82239 berechnet
II. Mischung von Amylalkohol und Xylol enthält pro Gewichtseinheit 0·45196 $C_5H_{12}O$ 0·54804 Xylol	14°	0·84309	2·5521 2·5422 2·5515 2·5458 2·5567 2·5498	2·3509	5·9942	0·74100 0·64587 berechnet

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
III. Mischung von	14°	0·85573	1·4609			
Amylalkohol und			1·4598			
Xylol enthält pro			1·4653			
Gewichtseinheit			1·4832			
0·75852 Xylol			1·4783			
0·24148 $C_5H_{12}O$.			1·4685	2·3509	3·4523	0·52560
IV. Mischung von	14°	0·86294	1·1686			0·51662 berechnet
Amylalkohol und			1·1717			
Xylol enthält pro			1·1843			
Gewichtseinheit			1·1791			
0·87952 Xylol			1·1764			
0·12048 $C_5H_{12}O$.			1·1760	2·3509	2·7647	0·4292
						0·43684 berechnet
Isobutylalkohol	14°	0·80717	8·2772			
			8·2694			
			8·1907			
			8·1357			
			8·1628			
			8·2072	2·3509	19·294	1·0643
I. Mischung von	13·5°	0·82883	4·8102			
Xylol und Isobutylalkohol enthält pro			4·7941			
			4·8696			
Gewichtseinheit			4·8199			
0·37093 Xylol			4·8686			
0·62907 $C_4H_{10}O$.			4·8325	2·3518	11·365	0·9357
II. Mischung von	13·5°	0·84303	2·7683			0·8019 berechnet
Xylol und Isobutylalkohol enthält pro			2·7840			
			2·7833			
Gewichtseinheit			2·7718			
0·59982 Xylol			2·7632			
0·40018 $C_4H_{10}O$.			2·7741	2·3518	6·5243	0·87873
III. Mischung von	13°	0·85765	1·4300			0·63995 berechnet
Xylol und Isobutylalkohol enthält pro			1·4394			
			1·4294			
Gewichtseinheit			1·4353			
0·81602 Xylol			1·4363			
0·18398 $C_4H_{10}O$.			1·4341	2·3529	3·3742	0·5151
IV. Mischung von	13°	0·86298	1·1803			0·4870 berechnet
Xylol und Isobutylalkohol enthält pro			1·1844			
			1·1960			
Gewichtseinheit			1·1868			
0·89766 Xylol			1·1871			
0·10234 $C_4H_{10}O$.			1·1869	2·3529	2·7925	0·43341
						0·4292 berechnet

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
I. Mischung von	16°	0.87283	1.8781			
Amylchlorid und			1.8438			
Xylol enthält pro			1.8715			
Gewichtseinheit			1.8916			
0.41444 Xylol			1.8550			
0.58556 $C_5H_{11}Cl$.			1.8680	2.3471	4.3844	0.60734
II. Mischung von	16°	0.87001	1.5001			0.5794 berechnet
Amylchlorid und			1.4981			
Xylol enthält pro			1.49915			
Gewichtseinheit			1.4932			
0.66644 Xylol			1.4896			
0.33356 $C_5H_{11}Cl$.			1.4961	2.3457	3.5094	0.52354
III. Mischung von	16.7°	0.87009	1.2790			0.4836 berechnet
Amylchlorid und			1.2924			
Xylol enthält pro			1.2970			
Gewichtseinheit			1.2885			
0.79890 Xylol			1.2812			
0.20110 $C_5H_{11}Cl$.			1.2874	2.3457	3.0198	0.46244
IV. Mischung von	17.3°	0.87045	1.7952			0.43323
Amylchlorid und			1.7888			
Xylol enthält pro			1.7818			
Gewichtseinheit			1.7678			
0.47532 Xylol			1.7641			
0.52468 $C_5H_{11}Cl$.			1.7796	2.3446	4.1725	0.59047
V. Mischung von	16.6°	0.87009	1.4385			0.5562 berechnet
Amylchlorid und			1.4617			
Xylol enthält pro			1.4706			
Gewichtseinheit			1.4555			
0.69369 Xylol			1.4410			
0.30631 $C_5H_{11}Cl$.			1.4535	2.346	3.4098	0.51196
VI. Mischung von	16.6°	0.86903	1.2181			0.47322 berechnet
Amylchlorid und			1.2245			
Xylol enthält pro			1.2330			
Gewichtseinheit			1.2134			
0.8453 Xylol			1.2138			
0.1547 $C_5H_{11}Cl$.			1.2206	2.346	2.8634	0.4409
						0.41561 berechnet

Für die Lösungen der Alkohole in Xylol ergiebt sich bei höheren Konzentrationen das beobachtete Brechungsvermögen grösser als das durch Summierung berechnete. Erst in verdünnteren Lösungen stimmen die gefundenen und die berechneten Grössen annähernd überein. Es war leider nicht möglich, die Messungen mit der erwünschten Schärfe für noch verdünntere Lösungen auszuführen, um zu entscheiden, ob bei vorschreitender Verdünnung ein Zerfall der die Alkohole konstituierenden Molekularaggregate eintritt, wie Beckmanns kryoskopische Messungen es wahrscheinlich gemacht haben. Übrigens ergiebt sich für das Amylchlorid das beobachtete Brechungsvermögen durchweg grösser als das durch Summierung berechnete.

Berlin, II. chem. Institut der Universität, November 1893.

Experimentelle Untersuchungen zur Feststellung des Verhältnisses zwischen den Atomgewichten des Sauerstoffs und Wasserstoffs.

Von

Julius Thomsen.

Während aus den bekannten Untersuchungen von Dumas, sowie auch von Erdmann und Marchand über die Synthese des Wassers durch Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff das Verhältnis zwischen den Atomgewichten des Sauerstoffs und des Wasserstoffs sich bezugsweise gleich 16 : 1·0025 und 16 : 1·0017 herausstellte, geben die neueren Untersuchungen über das Volumenverhältnis der Bestandteile des Wassers weit höhere Zahlenwerte für Wasserstoff, z. B. nach Alex. Scott 16 : 1·0087.

Dieser grosse Unterschied zwischen den Resultaten der älteren und der späteren Untersuchungen veranlasste mich, eine experimentelle Arbeit über diesen Gegenstand durchzuführen. Es war mir aber von Anfang an einleuchtend, dass eine Wiederholung der älteren, sehr sorgfältig durchgeführten Untersuchungen höchst wahrscheinlich kein entscheidendes Resultat geben würde, denn dieselben Fehlerquellen, welche möglicherweise einen Einfluss auf die Resultate der älteren Untersuchungen ausgeübt haben, würden selbstverständlich auch bei einer Wiederholung der Versuche in ähnlicher Art sich geltend machen.

Ich wählte deshalb einen neuen Weg, um zum Ziele zu gelangen; anstatt das gesuchte Verhältnis direkt aus einer quantitativen Analyse oder Synthese des Wassers abzuleiten, wählte ich einen indirekten Weg und bestimmte das Verhältnis der Molekulargewichte des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks. Aus diesem Verhältnis folgt nämlich das Atomgewicht des Wasserstoffs als Funktion der Atomgewichte des Chlors und des Stickstoffs, folglich auch indirekt das Verhältnis zu demjenigen des Sauerstoffs.

Wenn man das Verhältnis der Molekulargewichte des Ammoniaks und des Chlorwasserstoffs, also

$$\frac{NH_3}{HCl} = r$$

setzt, wird das Atomgewicht des Wasserstoffs

$$H = \frac{rCl - N}{3 - r}.$$

Zur Bestimmung dieses Verhältnisses verfuhr ich folgendermassen. In ein kleines Absorptionsgefäss, welches mit reinem destillierten Wasser beschickt war, wurde reiner und trockener Chlorwasserstoff geleitet, und das Gewicht des absorbierten Chlorwasserstoffs bestimmt. Alsdann wurde reines und trocknes gasförmiges Ammoniak bis zur Sättigung der Chlorwasserstoffsäure hinzugeleitet und das Gewicht desselben bestimmt. Das Verhältnis dieser beiden Gewichte, nach vorhergehender nötiger Korrektion, ist dann der gesuchte Wert.

Das Absorptionsgefäss war eine kleine dünnwandige Kochflasche, durch deren luftdicht schliessenden Stöpsel zwei enge Glasröhren führten; die eine diente als Zuleitungsröhre für die Gase, war am unteren Ende stark verjüngt und führte bis gegen den Boden des Gefässes, die andre Röhre erweiterte sich in ein kurzes, zur Aufnahme von Chlorcalcium bestimmtes Rohr. Zwei Grössen von Absorptionsgefässen wurden benutzt; der Inhalt derselben war ca. 125 und 270 Kubikcentimeter, und die Wassermenge ca. 100 und 200 bis 240 Gr. Das benutzte destillierte Wasser wurde kurz vor Benutzung desselben stark ausgekocht, um die in demselben enthaltene Luft zu entfernen, alsdann abgekühlt und die Absorptionsgefässe mit demselben beschickt. Das Wasser derselben wurde durch einige Tropfen reiner Lackmuslösung schwach gefärbt.

Für die Wägungen wurde eine Wage mit einem sicheren Ausschlage für 0·0001 Gr. benutzt, und als Gegengewicht diente ein Gefäss von derselben Form, wie das Absorptionsgefäss, und mit etwa derselben Wassermenge beschickt.

Der für die Versuche nötige Chlorwasserstoff wurde durch Zersetzung von reinem Chlornatrium mit reiner konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Das Chlornatrium wurde teils aus seiner Lösung mit gasförmigem Chlorwasserstoff niedergeschlagen, teils durch konzentrierte Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, ausgewaschen und getrocknet. Der Entwicklungsapparat war eine ca. 300 Kubikcentimeter grosse Kochflasche, deren für die Schwefelsäure bestimmte Zugussröhre mit einem Hahn verschliessbar war. Der entwickelte Chlorwasserstoff wurde erst durch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Absorptionsapparate geleitet, dann durch 3 U-förmige Röhren von ca. 2 cm Durchmesser

und einer Totallänge von ca. 130 cm. Die Röhren waren in der ersten Versuchsreihe mit Chlorcalcium, in den beiden letzten dagegen mit wasserfreiem Chlormagnesium gefüllt. Der Entwicklungsapparat endete in einer T-förmigen, mit Dreigangshahn versehenen Röhre, deren einer Zweig mit dem Absorptionsgefäss verbunden wurde, während der andere zu einem Gefäss mit Wasser führte. Der Luftstrom konnte folglich, je nach der Stellung des Hahnes, entweder durch das Absorptionsgefäss geführt werden oder an demselben vorbei zum Wassergefäss.

Erst nachdem die atmosphärische Luft aus dem ganzen Apparate durch den sich entwickelnden Chlorwasserstoff verdrängt worden war, und letzterer völlig vom Wasser absorbiert worden, wurde der Luftstrom durch das vorher gewogene Absorptionsgefäss geführt, welches alsdann während der Absorption mit kaltem Wasser abgekühlt wurde, um eine wesentliche Erhöhung der Temperatur zu vermeiden. Nach beendeter Zuleitung von Chlorwasserstoff, zu welcher, je nach der Menge desselben, $^1/_2$—2 Stunden verwendet wurden, wurde das Absorptionsgefäss in den Wagekasten gestellt, und die Wägung desselben erst nach 4—5 Stunden durchgeführt und am folgenden Tage revidiert.

Das für die Versuche benutzte Ammoniak wurde in der von Stas beschriebenen Weise dargestellt. Möglichst reines Ammoniumsulfat wurde mit $^3/_4$ seines Gewichtes mit reiner konzentrierter Schwefelsäure übergossen und in einer grossen Platinaschale so lange und so stark erhitzt, dass eine starke Verdampfung von Schwefelsäurehydrat stattfinden konnte, und dadurch die Zersetzung möglichenfalls anwesender organischer Körper. Nach dem Erkalten wurde das völlig farblose, marmorähnliche Produkt zerschlagen und eine konzentrierte wässrige Lösung desselben gebildet. Die saure Ammoniumsulfatlösung liess ich alsdann tropfenweise in einen mit Zufluss- und Ableitungsrohr versehenen Kolben fliessen, welcher eine hinreichende Menge festes Natronhydrat enthielt. Die Ammoniakentwicklung erfolgt dann ununterbrochen, ohne Anwendung äusserer Wärme, durch die Reaktionswärme des chemischen Prozesses; schliesslich kann ein kleiner Rest von Ammoniak durch äussere Wärmezufuhr ausgetrieben werden. Das entwickelte Ammoniak wurde von einer abgewogenen Wassermenge absorbiert, so dass eine konzentrierte Lösung von Ammoniak in Wasser erhalten werden konnte.

Der Apparat für die Entwicklung von Ammoniak zur Sättigung des in dem oben beschriebenen Absorptionsgefässe enthaltenen Chlorwasserstoffs war nun ganz wie der für den Chlorwasserstoff bestimmte Entwicklungsapparat zusammengesetzt. Eine kleine Kochflasche von etwa 300 Kubikcentimeter Inhalt wurde mit konzentriertem Ammoniakwasser

beschickt; durch schwache Erwärmung desselben erhält man dann einen regelmässigen Strom von Ammoniakgas. Dasselbe wurde dann getrocknet: erstens, indem es durch eine U-förmige Röhre, deren Schenkel lange Stangen von Natronhydrat enthielten, geleitet wurde, wodurch der grösste Teil der Feuchtigkeit zurückgehalten wurde, dann aber durch 3 U-förmige Röhren von ca. 2 cm. innerem Querschnitt und einer totalen Länge von ca. 130 cm, gefüllt mit fein zerschlagenem, teilweise gepulvertem Kalihydrat.

Nachdem die Luft aus dem Apparat verdrängt war, wurde der Ammoniakstrom in das schon Chlorwasserstoff enthaltende Absorptionsgefäss geleitet und der Gasstrom bis zur eintretenden Neutralisation unterhalten; selbstverständlich kann derselbe nicht genau getroffen werden, aber der geringe Überschuss an Ammoniak wurde später, nachdem erst das Gewicht des absorbierten Ammoniaks bestimmt worden war, durch Titrieren gemessen. Zu diesem Zwecke benutzte ich eine Chlorwasserstofflösung, die auf ein Gramm 0·01703 Gr. Chlorwasserstoff enthielt.

Zur genauen Bestimmung des Neutralisationspunkts wurde eine Lösung von reinem Chlorammonium in luftfreiem Wasser dargestellt und zwar von etwa derselben Konzentration, wie sie aus den Versuchen hervorgeht, und derselben einige Tropfen reiner Lackmuslösung hinzugesetzt, so dass sie ebensoviel Farbstoff enthielt wie jene. Eine solche Lösung zeigt einen Farbenton, der genau an der Grenze zwischen Rot und Violett liegt und sehr scharf bestimmt werden kann; denn ein Tropfen der genannten, für die Titrierung benutzten Chlorwasserstofflösung, von Gewicht 0·04 Gr., bringt eine scharf erkennbare Änderung der Farbe in etwa 200 Kubikcentimeter Lösung hervor; d. h. 0·0007 Gr. Chlorwasserstoff lässt sich in einer solchen Lösung, wie sie in den Absorptionsversuchen entsteht und die 10 bis 19 Gr. Chlorwasserstoff als Chlorammonium enthält, scharf nachweisen; die Genauigkeit wird folglich 0·00007 bis 0·00003 des Gewichts des Chlorwasserstoffs.

Unten gebe ich nun die Resultate solcher 3 Gruppen von Versuchen. Die erste umfasst 11 Versuche, welche mit dem kleineren Absorptionsgefäss mit etwa 100 Gr. Wasser durchgeführt wurden, und das Gewicht des absorbierten Chlorwasserstoffs war durchschnittlich 4·8 Gr. (Max. 6·4; Min. 4·0). Die zweite Gruppe umfasst 5 Versuche mit dem grösseren Gefäss und etwa 216 Gr. Wasser; das Gewicht des absorbierten Chlorwasserstoffs war durchschnittlich 12·4 Gr. (Max. 14·3; Min. 11·5). Schliesslich wurde eine dritte Gruppe von 2 Versuchen mit dem Absorptionsgefäss der zweiten Gruppe und etwa 240 Gr. Wasser durchgeführt; bei denselben wurde aber das Gewicht des absorbierten Chlorwasserstoffs auf ca. 19·4 Gr. für jeden Versuch erhöht. In sämtlichen

18 Versuchen wurden ca. 153·3 Gr. oder ca. 95 Liter Chlorwasserstoff benutzt.

1. Versuchsgruppe.

Absorbierter Chlorwasserstoff	Chlorwasserstoff der Titrierung	α Chlorwasserstoff	β Ammoniak	$\frac{\alpha}{\beta}$
5·1367 g	0·0257 g	5·1624 g	2·4120 g	2·1403
3·9400	0·0025	3·9425	1·8409	2·1416
4·6474	0·0070	4·6544	2·1739	2·1411
3·9925	— 0·0085	3·9840	1·8609	2·1409
5·3245	+ 0·0050	5·3295	2·4898	2·1406
4·2406	0·0111	4·2517	1·9863	2·1405
4·8257	0·0030	4·8287	2·2550	2·1414
6·4395	— 0·0018	6·4377	3·0068	2·1411
4·1673	+ 0·0131	4·1804	1·9528	2·1407
5·0191	0·0172	5·0363	2·3523	2·1410
4·6347	0·0061	4·6408	2·1685	2·1411
	Summa	52·4484 g	24·4992 g	$\frac{\Sigma\alpha}{\Sigma\beta} = 2·14082$

In zweien dieser Versuche war das absorbierte Ammoniak unzulänglich für die Neutralisation; dieselbe wurde deshalb mit Natron vollendet und das demselben entsprechende Gewicht Chlorwasserstoff ist in der Tabelle als negative Grösse eingeführt. Die 5. Spalte giebt das Verhältnis zwischen den Molekulargewichten des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks gleich 2·14082 mit einer mittleren Abweichung von 0·00031, berechnet nach den Quadraten der Abweichungen, und einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0·00009.

2. Versuchsgruppe.

Absorbierter Chlorwasserstoff	Chlorwasserstoff der Titrierung	α Chlorwasserstoff	β Ammoniak	$\frac{\alpha}{\beta}$
11·8295 g	0·0123 g	11·8418 g	5·5302 g	2·14130
14·2866	0·0152	14·3018	6·6808	2·14073
12·1301	0·0201	12·1502	5·6759	2·14067
11·5280	0·0163	11·5443	5·3927	2·14073
12·3529	0·0088	12·3617	5·7733	2·14118
	Summa	62·1998 g	29·0529 g	$\frac{\Sigma\alpha}{\Sigma\beta} = 2·14092$

In der 2. Versuchsgruppe wurden demnach 62·2 Gr. Chlorwasserstoff absorbiert, und das Verhältnis der Molekulargewichte des Chlorwasserstoffs und Ammoniaks stellt sich hier gleich 2·14092. Die mittlere Abweichung beträgt 0·00020, und der wahrscheinliche Fehler wird wie oben ± 0·00009.

3. Versuchsgruppe.

Absorbierter Chlorwasserstoff	Chlorwasserstoff der Titrierung	α Chlorwasserstoff	β Ammoniak	$\frac{\alpha}{\beta}$
19·2714 g	0·0741 g	19·3455 g	9·0360 g	2·14094
19·3918	0·0660	19·4578	9·0890	2·14081
	Summa	38·8033 g	18·1250 g	2·14088

In der 3. Versuchsgruppe ist das Gewicht des in jedem Versuche absorbierten Chlorwasserstoffs etwa 19·4 Gr., oder mehr als 4 mal so gross wie desjenigen der ersten Gruppe; das Resultat bleibt jedoch unverändert.

Die 3 Versuchsgruppen haben demnach folgende spezielle Resultate gegeben:

	Chlorwasserstoff	Ammoniak	$\frac{\alpha}{\beta}$
1. Gruppe	52·4484 g	24·4992 g	2·14082
2. „	62·1998	29·0529	2·14092
3. „	38·8033	18·1250	2·14088

Der mittlere Wert aller drei Gruppen wird dann

$$\frac{\alpha}{\beta} = 2{\cdot}14087 \pm 0{\cdot}00009;$$

jedoch bedarf dieser Wert einer Berichtigung, denn alle Wägungen sind in der Luft durchgeführt; um das Resultat auf Wägungen im Vakuum zu reduzieren, kann man am einfachsten folgenderweise verfahren.

Wenn das Volumen des Wassers keine Änderung erlitte durch Absorption von Chlorwasserstoff oder durch Lösen von Chlorammonium, würde der gefundene Wert unmittelbar für das Vakuum gültig sein; denn durch das bei den Wägungen benutzte Gegengewicht wird der Einfluss der Schwankungen in der Dichte der Atmosphäre kompensiert. Thatsächlich wird aber in beiden Fällen eine Ausdehnung des Wasservolumens eintreten, und folglich muss das absolute Gewicht des absorbierten Gases grösser sein als das scheinbare.

Nach meinen Untersuchungen (Therm. Unters. I, 46 u. 48) ist die Absorption von 1 Mol. Chlorwasserstoff in 30 bis 40 Mol. Wasser von einer Ausdehnung gleich 19·0 Kubikcentimeter begleitet; ebenso erfolgt eine Ausdehnung des Wasservolumens mit 38·0 Kubikcentimeter, wenn ein Molekül Ammoniumchlorid in der genannten Wassermenge gelöst wird. Da nun der Gewichtsverlust bei Wägungen an der Luft bei mittlerem Druck und einer Temperatur von etwa 18° für jeden Kubikcentimeter 0·0012 Gr. beträgt, wird demnach der Gewichtsverlust, auf 1 Mol. absorbierten Chlorwasserstoffs berechnet, $0{\cdot}0012 . 19{\cdot}0 = 0{\cdot}0228$ Gr., und für 1 Mol. Chlorammonium 0·0456 Gr. Setzen wir nun nach Stas die Molekulargewichte für HCl gleich 36·46, und für HN_4Cl gleich 53·51, und ferner

$$\frac{0{\cdot}0228}{36{\cdot}46} = 0{\cdot}000625 = u$$

$$\frac{0{\cdot}0456}{53{\cdot}51} = 0{\cdot}000852 = u',$$

so wird, wenn α und β die Werte der Versuche bezeichnen,

$$\frac{HN_3 \cdot HCl}{HCl} = \frac{(\alpha+\beta)(1+u')}{\alpha(1+u)}.$$

folglich

$$\frac{NH_3}{HCl} = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{1+u'}{1+u} + \frac{u-u'}{1+u}.$$

Durch Benutzung des oben gefundenen Wertes

$$\frac{\alpha}{\beta} = 2{\cdot}14087$$

folgt dann das absolute, für das Vakuum berechnete Verhältnis zwischen den Molekulargewichten des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks:

$$\frac{NH_3}{HCl} = 0{\cdot}467433 \pm 0{\cdot}000019,$$

$$\frac{HCl}{NH_3} = 2{\cdot}13934 \pm 0{\cdot}00009.$$

Der absolute Wert des letzten Verhältnisses ist demnach um 0·00153 kleiner als der direkt gefundene Wert 2·14087.

Aus dem jetzt bestimmten Verhältnisse der beiden Molekulargewichte folgt dann das Atomgewicht des Wasserstoffs: setzt man nämlich den gefundenen Wert

$$\frac{NH_3}{HCl} = 0{\cdot}467433 = r,$$

dann folgt

$$N + H_3 = r(H + Cl),$$

woraus

$$H = \frac{r \cdot Cl - N}{3 - r}.$$

Der Einfluss etwaiger Ungenauigkeit der drei Konstanten der Formel (Cl, N und r) auf das Atomgewicht des Wasserstoffs zeigt sich durch Differentiation der Gleichung; man erhält dadurch folgende Ausdrücke:

$$d.H = \frac{r\,Cl}{(3-r)^2}\,dr = 14{\cdot}4\,dr,$$

$$d.H = \frac{r}{3-r}\,d.Cl = 0{\cdot}185\,d.Cl,$$

$$d.H = -\frac{1}{3-r}\,d.N = -0{\cdot}395\,d.N.$$

Folglich würde eine Ungenauigkeit von 0·000070 im Werte von r nur eine Änderung von 0·001 im Atomgewichte des Wasserstoffs hervor-

bringen, aber die Übereinstimmung der Versuchsresultate, welche für die drei Gruppen sich nur um 0·000011 vom Mittelwert entfernen, sprechen für eine grössere Genauigkeit des für r gefundenen Wertes. Auch wird der Einfluss einer Änderung in dem für das Atomgewicht des Chlors als wahrscheinlich angenommenen Wert nur einen geringen Einfluss auf dasjenige des Wasserstoffs ausüben; grösser ist aber der Einfluss etwaiger Ungenauigkeiten im Atomgewicht des Stickstoffs, und eben für diesen Körper ist eine grössere Unsicherheit zugegen.

Setzen wir nun für Cl und N die einem Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16 entsprechenden Werte, so folgt nach

	Stas	Ostwald	von der Plaats[1]
Cl =	35·457	35·4529	35·4565
N =	14·044	14·0410	14·0519

für das Atomgewicht des Wasserstoffs

H =	0·9989	0·99946	0·9959.

Das beträchtlich geringere Atomgewicht des Wasserstoffs, welches aus v. d. Plaats Zahlen hervorgeht, ist stark von dem abweichenden Werte desjenigen des Stickstoffs beeinflusst. Nun ist aber das Atomgewicht des Stickstoffs zwar stark von den Resultaten der Untersuchung, welche Stas über die Bildung von Silbernitrat aus Silber durchgeführt hat, abhängig, aber auch davon, wie dieselben interpretiert werden. V. d. Plaats beruft sich nämlich (l. c.) auf eine briefliche Mitteilung von Stas, zufolge deren das Silbernitrat durch Schmelzen in der Luft Stickstoffoxyde verliere, aber in einer Atmosphäre von Nitryl geschmolzen unzersetzt bleibe; deshalb sollte das bei der Synthese des Silbernitrats für das nur getrocknete Salz gefundene Gewicht massgebend sein. Dadurch erhöht sich der Koëffizient b in der Formel

$$N = b.Ag - O_3$$

von 0·57472, gültig für das geschmolzene Salz, auf 0·57486; aber v. d. Plaats benutzt einen noch höheren Wert: 0·57496. Je höher aber der Wert von b wird, desto geringer wird das Atomgewicht des Wasserstoffs, und deshalb wird das aus demselben berechnete Atomgewicht für Wasserstoff 0·003 geringer, als es sich aus Stas' originaler Angabe des Atomgewichtes des Stickstoffs, 14·044, herausstellt.

Das oben berechnete Atomgewicht des Wasserstoffs zeigt sich etwas geringer als die Einheit; aber eine geringe Änderung im Atomge-

[1]) Compt. rend. **116**, 1362.

wicht des Stickstoffs bringt diesen Unterschied zum Verschwinden. Nimmt man mit Stas das Atomgewicht des Chlors gleich 35·457, oder das von v. d. Plaats berechnete mit 35·4565, und setzt das Atomgewicht des Stickstoffs gleich 14·0410, so wie es von Ostwald berechnet ist, so wird das Atomgewicht des Wasserstoffs genau gleich der Einheit.

Das Resultat der vorliegenden Untersuchung wird unzweifelhaft, dass das aus dem hier bestimmten Verhältnis der Molekulargewichte des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks unter Benutzung der für Chlor und Stickstoff wahrscheinlichsten Atomgewichte sich herausstellende Atomgewicht des Wasserstoffs im Verhältnis zu demjenigen des Sauerstoffs so genau 1 : 16 wird, wie es nur die unvermeidlichen Ungenauigkeiten in den benutzten Atomgewichten gestatten.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, November 1893.

Über die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen.

Von

Svante Arrhenius.

In einer früheren Publikation[1]) habe ich ein paar von Dr. Walker beobachtete Fälle, welche anscheinend sehr sonderbare Eigentümlichkeiten aufweisen, rechnerisch mit Hilfe der elektrolytischen Dissociationstheorie verfolgt. In einer neulich erschienenen Abhandlung[2]) von Lellmann und Schliemann sind einige neue Versuche über Hydrolyse veröffentlicht, welche den Verfassern so eigentümlich erschienen, dass sie dadurch veranlasst wurden die Anwendbarkeit der genannten Theorie auf diesen Fall zu bezweifeln. Da diese Versuche auch an und für sich sehr beleuchtend sind für die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen auf diesem Gebiet, so habe ich den Versuch gemacht, dieselben mit Hilfe der Dissociationstheorie zu berechnen.

Bei den Versuchen von Lellmann und Schliemann wurden vier Lösungen bereitet, welche in einem Liter je 0·1125 Milligramm-Äquivalente von Helianthin und 40 Milligramm-Äquivalente einer der folgenden Säuren enthielt: Propionsäure, Essigsäure, Oxyisobuttersäure oder Monochloressigsäure.

Die Absorption dieser vier Lösungen für grünes Licht wurde mit Hilfe des Hüfnerschen Spektrophotometers beobachtet und daraus die Extinktionskoëffizienten und die damit proportionalen Mengen von gebildetem Helianthin-Salz in einer willkürlichen Einheit berechnet. So wurde gefunden, dass in diesem Falle die Essigsäure-Lösung 1·08 mal so viel Salz als die Propionsäure-Lösung enthielt u. s. w.

Die vier genannten Lösungen wurden darauf auf das vierfache Volumen mit Wasser verdünnt und danach wiederum auf ihr Absorptionsvermögen untersucht. Dann wurden ähnliche Bestimmungen mit den sechzehnfachen Verdünnungen vorgenommen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 19. 1890. — Öfversigt der Stockh. Ak. 1889, **10**, 639.
[2]) Lieb. Ann. **274**, 160. 1893.

Monochloressigsäure wurde ausserdem mit Trichloressigsäure verglichen. In diesen Fällen war aber die Konzentration der ursprünglichen Lösungen in Bezug auf die Säuren nur 10 Milligramm-Äquivalent pro Liter. Diese ursprünglichen Lösungen wurden genau in derselben Weise wie die vorhin erwähnten behandelt.

Um diese Versuche zu berechnen, benutzen wir die Gleichung:

$$\text{D. M. (Wasser)} \times \text{D. M. (Helianthin-Salz)} = \text{D. M. (Säure)} \times \text{D. M. (Helianthin).}$$ [1]

wo D. M. (Wasser) die dissociierte Menge des Wassers bedeutet etc.

Wegen der ausserordentlich grossen Verdünnung können wir das Salz als vollkommen dissociiert betrachten. Die Dissociationsgrade des Wassers (d_W) und des Helianthins (d_H) finden wir aus den Gleichungen [2]

$$T d_W = K_W (1 - d_W)$$
$$T d_H A = K_H A (1 - d_H),$$

worin T die totale Konzentration von allen Ionen in der Lösung ist, K_W und K_H die Dissociationskonstanten für Wasser und Helianthin und A die Menge von Helianthin in der Lösung darstellen. Da d_W und d_H äusserst gering sind gegen 1, so vereinfachen sich diese beiden Formeln zu

$$d_W = \frac{K_W}{T} \text{ und } d_H = \frac{K_H}{T}.$$

Den Dissociationsgrad der Säuren habe ich für jeden Fall berechnet. Er ist sehr wenig verschieden von dem Wert, welchen er annehmen würde, wenn kein Salz in der Lösung vorhanden wäre, was teils von der grossen Verdünnung, teils von der sehr geringen Menge von anwesendem Salz herrührt. Ich habe dabei angenommen, dass die Versuchstemperatur 25° war, weil für diese Temperatur die Dissociationskonstanten bekannt sind und ich keine Angabe über die Versuchstemperatur in der genannten Abhandlung gefunden habe. Die mit 100 multiplizierten Dissociationsgrade sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Konzentration in Millig.-Äquiv. pro Liter	Propionsäure	Essigsäure	Oxyisobuttersäure	Monochloressigsäure
10^5 Dissociationskonstante	1·34	1·80	10·6	155
0·1125 Hel. + 40 Säure	1·68	1·96	4·88	17·70
(„ „ „ „) : 4	3·46	4·02	9·64	32·24
(„ „ „ „) : 16	6·92	8·00	18·45	53·60

[1]) **Arrhenius**, l. c. S. 8.

[2]) **Arrhenius**, l. c. S. 7.

Konzentration in Millig.-Äquiv. pro Liter	Monochlor-essigsäure	Trichloressig-säure
0·1125 Hel. + 10 Säure	31·92	93·84
(„ „ „ „) : 4	53·26	97·60
(„ „ „ „) : 16	76·00	99·70

Setzen wir jetzt die Gleichung für den ersten Versuch mit Essigsäure auf. Nehmen wir an, dass x Teile des Helianthins sich zu Salz verbinden, dagegen $(1-x)$ Teile als Helianthin in der Lösung unverbunden bleiben, so erhalten wir für:

$$\text{D. M. (Wasser)} = \frac{K_W}{T} \cdot 55{\cdot}5 \left(\frac{K_W}{T} \text{ ist Dissociationsgrad; } 55{\cdot}5 \text{ Normalität}\right).$$

$$\text{D. M. (Helianthinsalz)} = 1.\ x\ . \frac{0{\cdot}1125}{1000}$$ (der Dissociationsgrad wegen der grossen Verdünnung = 1 gesetzt).

$$\text{D. M. (Essigsäure)} = \frac{1{\cdot}96}{100} \cdot \frac{1}{25}$$ [1].

$$\text{D. M. (Helianthin)} = \frac{K_H}{T} \cdot \frac{(1-x) \cdot 0{\cdot}1125}{1000}.$$

Folglich wird die Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{K_W \cdot 55{\cdot}5}{T} \cdot x. \frac{0{\cdot}1125}{1000} = \frac{1{\cdot}96}{2500} \frac{K_H}{T} (1-x) \frac{0{\cdot}1125}{1000}$$

$$\frac{x}{1-x} = \frac{K_H}{K_W \cdot 55{\cdot}5} \cdot \frac{1{\cdot}96}{2500} = K \frac{1{\cdot}96}{2500},$$

wenn K anstatt $K_H : (K_W . 55{\cdot}5)$ gesetzt wird. K ist dasselbe für alle die betreffenden Versuche. Diese Gleichung enthält zwei unbekannte, nämlich x und K. Wir müssen folglich einen anderen Versuch zuziehen um noch eine Gleichung zu bilden, mit Hilfe deren man K eliminieren kann. Die gebildete Menge Salz ist im vorigen Falle in willkürlichem Mass gleich 0·7645 angegeben (0·7645 ist der Extinktionskoëffizient). Wenn alles Helianthin in Salz umgesetzt worden wäre, würde der Extinktionskoëffizient einen grösseren Wert angenommen haben, den wir mit y bezeichnen wollen. Da die Extinktionskoëffizienten den gebildeten Salzmengen proportional sind, so müssen wir offenbar

$$\frac{x}{1-x} = \frac{0{\cdot}7645}{y - 0{\cdot}7645}$$

setzen. Wir erhalten folglich für die Essigsäurelösung:

[1] Eigentlich ist die Normalität etwas geringer als $\frac{1}{25} \left(= \frac{40}{1000}\right)$ wegen der Salzbildung. Die von vornherein unbekannte Korrektion beträgt aber höchstens 0·3 %, kann folglich vernachlässigt werden.

$$\frac{0{\cdot}7645}{y - 0{\cdot}7645} = K \cdot \frac{1{\cdot}96}{2500}$$

und in entsprechender Weise für die konzentrierteste Monochloressigsäurelösung:

$$\frac{0{\cdot}9616}{y - 0{\cdot}9616} = K \cdot \frac{17{\cdot}7}{2500}.$$

0·9616 ist nämlich in diesem Fall der Extinktionskoëffizient, und y hat dieselbe Bedeutung wie früher, weil dieselbe Menge von Helianthin und dieselbe Absorptionszelle in beiden Fällen benutzt wurde. Aus diesen beiden Gleichungen erhalten wir

$$K = 4253; \quad y = 0{\cdot}9938.$$

K hat nun denselben Wert für alle angeführten Versuche, dagegen y nur für Säuren von gleicher Konzentration (in derselben Horizontalreihe aufgeführt), weil bei der Bestimmung des Extinktionskoëffizienten für verschiedene Verdünnungen verschiedene Absorptionsgefässe, ohne Angabe der Reduktionsfaktoren, benutzt wurden. Wir müssen also einen Versuch benutzen um den y-Wert in jeder Horizontalreihe zu bestimmen. Aus den Versuchen für Essigsäure habe ich den y-Wert für die zweite Horizontalreihe gleich 1·0588 und für die dritte gleich 0·5006 gefunden.

Nachdem wir jetzt K kennen, so ist es möglich, x für jeden einzelnen Fall aus folgender Gleichung zu berechnen:

$$\frac{x}{1 - x} = K \frac{D}{V},$$

worin D den aus obigen Tabellen zu ermittelnden Dissociationsgrad der Säure und V das Volumen bedeutet, in welchem eine Grammmolekel der Säure aufgelöst ist.

Die Zahlen x sind nun nach dem Vorgang von Herrn Lellmann und Schliemann für je zwei Säuren verglichen. Wir erhalten demnach eine beobachtete und eine berechnete Verhältniszahl, Q, welche das Verhältnis der zwei Extinktionskoëffizienten x darstellen. Die Vergleichung der Beobachtung mit der Berechnung ist in folgender Tabelle ausgeführt.

Essigsäure : Propionsäure		Oxyisobuttersäure : Essigsäure		Monochloressigsäure : Oxyisobuttersäure		Trichloressigsäure : Monochloressigsäure	
$Q_{beob.}$	$Q_{ber.}$	$Q_{beob.}$	$Q_{ber.}$	$Q_{beob.}$	$Q_{ber.}$	$Q_{beob.}$	$Q_{ber.}$
1·08	1·04	1·12	1·16	1·12	1·08	1·08	1·05
1·20	1·06	1·25	1·28	1·23	1·16	1·11	1·07
1·37	1·09	1·40	1·44	1·32	1·28	1·14[1]	1·09

[1]) In der Originaltabelle (l. c. S. 161) steht 1·16, was vermutlich von einem kleinen Rechenfehler herrührt.

Die stärksten Konzentrationen stehen oben, die schwächsten unten. Wie aus der Tabelle erhellt, ist der Gang der Ziffern sowohl nach Beobachtung als nach Berechnung derselbe, indem Q stetig mit steigender Verdünnung zunimmt. Was die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den beobachteten betrifft, so könnte dieselbe natürlich besser ausgefallen sein, wenn man bei der Berechnung von K nicht allein die zwei ersten Versuche für Essigsäure und Monochloressigsäure berücksichtigt hätte, sondern mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate, oder irgendwie anders in zweckmässiger Weise, alle Beobachtungen zur Berechnung von K angewandt hätte. Der offenbar nur orientierende Charakter der Versuche dürfte aber eine so umständliche Rechnung unnütz erscheinen lassen. Wie dem auch sein mag, so scheint die Übereinstimmung in allen Fällen, ausgenommen den zwei letzten Ziffern für Propionsäure, vollkommen befriedigend zu sein. Es ist natürlich sehr schwer zu sagen, welcher der wahrscheinliche Grund der weniger guten Übereinstimmung bei den zwei letzten Versuchen mit Propionsäure gewesen sein kann. Eine sehr geringe Beimengung von Neutralsalz, welches durch Aufbewahren der Flüssigkeit in Glasgefässen aus leichtlöslichem Glas herrühren könnte, oder ein geringes Versehen bei der Verdünnung würde zur Erklärung dieser Ausnahmefälle genügen.

Jedenfalls ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass Herr Lellmann und Schliemann durch Berücksichtigung der Dissociationstheorie eine bessere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung, und jedenfalls eine viel schärfere Kontrolle der Anwendbarkeit der Dissociationstheorie, als die jetzt vorliegende, erreicht haben könnten. Es lässt sich nämlich mit Hilfe der Dissociationstheorie immer eine strenge quantitave Prüfung (ohne rechnerische Vernachlässigungen — wenn kleine Vernachlässigungen gemacht werden, kann man immer die dadurch verursachte Ungenauigkeit quantitativ ermitteln) zwischen Beobachtung und Erfahrung erzielen.

Löslichkeit des sauren Kaliumtartrats bei Gegenwart anderer Salze.

Von

Arthur A. Noyes und **Arthur A. Clement.**

Diese Untersuchung wurde vorgenommen um die Dissociation einiger Kaliumsalze nach der Methode der Löslichkeitsbeeinflussung[1]) zu ermitteln. Das saure Kaliumtartrat wurde zu diesem Zweck gewählt, weil kaum ein anderes schwerlösliches binäres Kaliumsalz existiert. Dass solche saure Salze sich in der That fast ausschliesslich in zwei Ionen spalten, schien aus der Untersuchung von Trevor (**10**, 342) hervorzugehen, wonach die Wasserstoffionabspaltung sich fast stets auf einen kleinen Bruchtheil eines Prozents beschränkt. Es ist jedoch seitdem gezeigt worden (**11**, 495), dass die Verhältnisse nicht so einfach sind, indem auch einer kleinen Menge von Wasserstoffionen eine beträchtliche Menge des zweiwertigen Säureions gewöhnlich entspricht. Ferner folgt aus den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuchen, dass gerade bei dem sauren Kaliumtartrat die Wasserstoffionabspaltung ungemein gross ist, und die darin ausgeführte Berechnung der Zusammensetzung seiner Lösung zeigt in klarer Weise, wie verwickelt der Fall ist. Beim Zusatz eines anderen Kaliumsalzes wird nämlich die Menge der Kaliumionen vermehrt und die der HT-Ionen in demselben Verhältnis vermindert; dementsprechend ändern sich aber auch die Mengen von H_2T, T und H. Die Berechnung der Löslichkeitsbeeinflussung, obwohl theoretisch möglich, führt also auf einen sehr komplizierten Ausdruck von hohem Grade, und ein Versuch, die Dissociation des zugesetzten Salzes daraus zu bestimmen, konnte nur unzuverlässige Werte ergeben. Wir verzichten daher auf eine Verwertung der folgenden Versuche in diesem Sinne, wir teilen sie jedoch mit ihres eigenen Wertes wegen, und weil sie Schlüsse über die relative Dissociation der verschiedenen Kaliumsalze gestatten.

Versuche über den Einfluss einiger Kaliumsalze auf die Löslichkeit des sauren Tartrats sind von Blarez[2]) schon angestellt worden. Seine

[1]) Nernst, Diese Zeitschr. **4**, 372. — Noyes, Diese Zeitschr. **9**, 603.

[2]) Compt. rend. **112**, 808.

Folgerung daraus, dass die verschiedenen untersuchten Kaliumsalze in äquivalenten Mengen gleiche Wirkung ausüben, gilt nach unseren Resultaten nur als erste Annäherung.

Die angewandten Salze wurden sämtlich aus den käuflichen chemischreinen Präparaten durch Umkrystallisation dargestellt. Die Reinheit des sauren Tartrats wurde durch Titration mit Kalilösung kontrolliert. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der folgenden Weise gemacht.

Um die Lösungen zu sättigen, rotierte man etwa 100 cc in kleinen Flaschen in dem in dieser Zeitschrift (**9**, 606) beschriebenen Apparat mit einem Überschuss des festen Tartrats während drei bis vier Stunden. Darauf liess man sie sich einige Stunden absetzen, pipettierte 50 cc heraus und titrierte mit Kalilösung mit Phenolphthaleïn als Indikator. In einigen Fällen, wo die Lösungen sich nicht klar absetzen wollten, musste man sie filtrieren. Da die Zimmertemperatur nur 2° bis 3° unterhalb der Versuchstemperatur lag und Ausscheidung aus dem Filtrat erst nach einigen Minuten stattfand, so war keine Gefahr einer Änderung des Gehaltes. In allen Fällen wurden Duplikatversuche in der Weise gemacht, dass bei einem die Lösung sich von niedrigerer Temperatur auf 25° (die Versuchstemperatur) erwärmte, bei dem zweiten dagegen von höherer Temperatur auf 25° abkühlte. Dadurch erfährt man mit voller Sicherheit, innerhalb welcher Grenzen der Sättigungszustand erreicht wird. Die Bestimmungen mit den ursprünglich übersättigten Lösungen ergaben in der That Werte durchschnittlich etwa $^1/_2$ Prozent höher als die mit den untersättigten Lösungen.

Die Resultate, in Grammäquivalenten pro Liter ausgedrückt, sind in der folgenden Tabelle gegeben. Diejenigen durch Abkühlung von höherer Temperatur erhalten, sind mit einem Stern bezeichnet.

Zugesetztes Salz	Seine Konzentration	Löslichkeit des $KHC_4H_4O_6$	Mittelwert der Versuche
Keins	0	0·03470*	
—	—	0·03484*	0·03470
—	—	0·03460	
—	—	0·03468	
KCl	0·025	0·02541	0·02544
—	—	0·02547*	
$KClO_3$	—	0·02555	0·02562
—	—	0·02569*	
KCl	0·05	0·01943	0·01955
	—	0·01968*	
KBr	—	0·01961	0·01965
	—	0·01969*	
KJ	—	0·01955	0·01959
	—	0·01963*	
KNO_3	—	0·01945	

Zugesetztes Salz	Seine Konzentration	Löslichkeit des $KHC_4H_4O_6$	Mittelwert der Versuche
	—	0·01962*	0·01953
$KClO_3$	—	0·01965	0·01974
	—	0·01983*	
$KC_2H_3O_2$	—[1]	0·0410	0·0410
—	—	0·0410*	
K_2SO_4	—	0·02071	0·02083
—	—	0·02096*	
KCl	0·10	0·01326	0·01333
—	—	0·01340*	
KBr	—	0·01337	0·01337
—	—	0·01337*	
KJ	—	0·01321	0·01324
—	—	0·01327*	
KNO_3	—	0·01354	0·01355
—	—	0·01355*	
$KClO_3$	—	0·01376	0·01382
—	—	0·01388*	
$KC_2H_3O_2$	—[1]	0·0501	0·0504
—	—	0·0507*	
K_2SO_4	—	0·01472	0·01471
—	—	0·01469*	
KCl	0·20	0·00872	0·00869
—	—	0·00866*	
KBr	—	0·00862	0·00865
—	—	0·00868*	
KJ	—	0·00855	0·00860
—	—	0·00866*	
KNO_3	—	0·00898	0·00901
—	—	0·00904*	
$KClO_3$	—	0·00913	0·00918
—	—	0·00924*	
$KC_2H_3O_2$	—[1]	0·0633	0·0634
—	—	0·0635*	
K_2SO_4	—	0·01000	0·01003
—	—	0·01007*	

Die allgemeinen Ergebnisse dieser Versuche lassen sich folgenderweise zusammenfassen:

1. Die drei Kaliumhalogenverbindungen vermindern die Löslichkeit um den gleichen Betrag.

2. Kaliumnitrat verursacht in den konzentrierteren Lösungen eine etwas kleinere Verminderung als die Haloide und Kaliumchlorat bei allen Verdünnungen eine noch kleinere als das Nitrat.

3. Bei Kaliumacetat tritt statt einer Verminderung eine bedeutende Vermehrung der Löslichkeit ein.

4. Kaliumsulfat vermindert am wenigsten von allen den untersuchten Kaliumsalzen.

[1] Die Konzentration des Kaliumacetats wich einige Prozente von der abgegebenen ab und wurde nur roh bestimmt. Die Löslichkeitswerte sind daher in diesem Falle ziemlich ungenau.

Daraus sind die folgenden Schlüsse zu ziehen:

1. Die drei Kaliumhalogenverbindungen sind gleich dissociiert. Früher[1]) ist eine gleiche Dissociation auch für die Alkalichloride bewiesen worden.

2. Die Dissociation von Kaliumnitrat ist etwas geringer als die der Halogenverbindungen, und diejenige des Chlorats ist noch geringer als die des Nitrats. Wie viel geringer die Dissociation ist, kann man auch mit Hilfe des Satzes, dass eine gleiche Verminderung der Löslichkeit durch eine gleiche Menge Kaliumionen bedingt wird, annähernd ermitteln. Dazu bestimmt man durch Interpolation den Wert der Konzentration des Chlorats, z. B. welche diejenige Löslichkeitsverminderung bewirken würde, die bei den untersuchten Konzentrationen der Kaliumhaloide gefunden wurde. Dann sind die Konzentrations- und Dissociationswerte bei den zwei Salzen einander umgekehrt proportional. Die Dissociation des Chlorats findet man auf diese Weise etwa 2 Prozent bei 0·05-normal und 7 Prozent bei 0·1-normal, kleiner als die der Halogenverbindungen.

3. Der Einfluss des Kaliumacetats scheint der Theorie ganz widersprechend. Dieses ist jedoch in der That nicht der Fall, sondern das Resultat hätte erwartet werden können. Es tritt nämlich hierbei eine Nebenwirkung ein zwischen den freien Wasserstoffionen des sauren Tartrats und den Säureionen des zugesetzten Salzes, wodurch undissociierte Säure entsteht. Die vorhandene Menge Wasserstoffionen ist verhältnismässig klein, etwa ein Prozent, und in allen vorhergehenden Fällen muss die entsprechende Menge undissociierter Säure (Salzsäure, Salpetersäure etc.) äusserst klein gewesen sein[2]). Die Essigsäure ist dagegen eine sehr wenig dissociierte Säure, und bei Gegenwart von Kaliumacetat, welches zum grössten Teile in seine Ionen zerfallen ist, entsteht eine sehr grosse Menge derselben — eine Menge so gross, dass die dadurch bewirkte Vermehrung der Löslichkeit die durch die zugesetzten Kaliumionen verursachte Verminderung weit übertrifft. Die Verhältnisse sind aber so verwickelt, dass eine quantitative Verfolgung nicht möglich ist.

4. Da die Schwefelsäure eine nur mässig dissociierte Säure ist, so kann die kleinere Löslichkeitsverminderung des Kaliumsulfats teil-

[1]) Noyes, Diese Zeitschr. **9**, 608.

[2]) Aus der bekannten Wasserstoffiondissociation des sauren Tartrats kann man diese Menge leicht schätzen. Zum Beispiel bei dem Versuche, wo 0·1 Molekel KCl zugesetzt wurde, beträgt die entstehende Menge undissociierter Salzsäure weniger als 0·0001 Molekel, also beträchtlich weniger als ein Prozent der Menge des Tartrats.

weise durch die im letzten Paragraphen erörterte Wirkung bedingt werden, und ein Schluss betreffend seiner Dissociation wäre unzuverlässig.

Wir haben auch Versuche mit dem sauren Kaliumtartrat bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure und einigen Natriumsalzen angestellt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Zugesetztes Salz	Seine Konzentration	Löslichkeit des $KHC_4H_4O_6$	Mittelwert der Versuche
Keins	0	—	0·03470
HCl	0·0125	0·03648	
—	—	0·03686*	0·03667
—	0·025	0·04279	
—	—	0·04284*	0·04282
—	0·05	0·05883	
—	—	0·05891*	0·05887
$NaCl$	0·05	0·03753	
—	—	0·03770*	0·03761
$NaClO_3$	—	0·03815	
—	—	0·03817*	0·03816
$NaCl$	0·10	0·03968	
—	—	0·03980*	0·03974
$NaClO_3$	—	0·04047	
—	—	0·04057*	0·04052
$NaCl$	0·20	0·04264	
—	—	0·04289*	0·04276
$NaClO_3$	—	0·04445	
—	—	0·04480*	0·04462

Bei allen diesen Versuchen findet Vermehrung der Löslichkeit statt. Diese wird durch die Entstehung gewisser Mengen von undissociierten Salzen verursacht[1]), nämlich von Weinsäure und Kaliumchlorid beim Zusatz der Salzsäure, von saurem Natriumtartrat und Kaliumchlorid bei dem des Natriumchlorids und von saurem Natriumtartrat und Kaliumchlorat bei dem des Natriumchlorats. Die Vermehrung ist bei der Salzsäure deswegen viel grösser, weil die Dissociation der Weinsäure viel kleiner als die ihrer Natriumsalze ist. In ähnlicher Weise muss man aus den relativen Wirkungen der zwei Natriumsalze schliessen, dass das Kaliumchlorat etwas weniger dissociiert als das Chlorid ist. Diese Folgerung ist schon oben aus der relativen Löslichkeitsverminderung der zwei Kaliumsalze gezogen worden, sie gewinnt also hierdurch eine unabhängige Bestätigung.

Diese Untersuchung wurde im zweiten chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt und seinem Direktor, Herrn Professor Ostwald, der uns in freundlichster Weise während eines kurzen Aufenthaltes dort die Gelegenheit zu arbeiten gewährte, wollen wir den wärmsten Dank aussprechen.

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 262.

Boston, Mass. Institute of Technology, Dezember 1893.

Die Wasserstoffionabspaltung bei dem sauren Kaliumtartrat.

Von

Arthur A. Noyes.

Gelegentlich einiger Löslichkeitsversuche mit diesem Salze habe ich den Grad seiner Wasserstoffionabspaltung bestimmt und will hier das Ergebnis mitteilen. Die benutzte Methode war die von Trevor[1]), welche in der Messung der Geschwindigkeit der durch das Salz bei 100° bewirkten Zuckerinversion besteht. Die Lösungen wurden in Platinröhren erhitzt, um mögliche Wirkung auf Glas zu vermeiden. Sonst war der Apparat und die Ausführung fast gleich den Trevorschen.

Es wurden zwei Reihen von Messungen gemacht, eine mit dem sauren Kaliumtartrat und eine zweite mit einer Essigsäurelösung von annähernd gleicher Inversionskraft.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate:

1. Inversion durch das saure Kaliumtartrat.
Konzentration = 0·0351.

Ablesung vor Inversion	Ablesung nach der Zeit t	Zeit (t) (korrigiert)	Reaktions-konstante	Mittelwert
28·0°	11·1°	60	0·00433	0·00422
28·0	11·6	60	0·00416	
29·3	12·0	60	0·00420	
29·3	12·0	60	0·00420	
28·0	5·5	90	0·00442	0·00423
28·0	5·9	90	0·00429	
29·3	6·7	90	0·00413	
29·3	6·9	90	0·00407	

2. Inversion durch Essigsäure.
Konzentration = 0·00785.

Ablesung vor Inversion	Ablesung nach der Zeit t	Zeit (t) (korrigiert)	Reaktions-konstante	Mittelwert
29·3°	10·5°	60	0·00471	0·00467[2])
29·3	10·5	60	0.00471	
29·3	10·7	60	0·00464	
29·3	10·8	60	0·00461	
29·3	0·6	120	0·00474	0·00459[2])
29·3	1·0	120	0·00461	
29·3	1·6	120	0·00442	

[1]) Diese Zeitschr. **10,** 321.

[2]) Der Mittelwert dieser zwei Zahlen durch die Konzentration der Säure dividiert giebt 0·590, während Trevor (**10,** 328) den naheliegenden Wert 0·586 erhielt.

Die Zahlen der vierten und fünften Spalten sind die Werte der Reaktionskonstante erster Ordnung $\left(\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}\right)$. Aus diesen und der bekannten Dissociation d der Essigsäure kann man unter Annahme von Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionkonzentration die Dissociation x des sauren Salzes berechnen:

$$0{\cdot}00785\, d : 0{\cdot}0351\, x :: 0{\cdot}00467 : 0{\cdot}00422.$$

Nun ist nach den Leitfähigkeitmessungen die Dissociation der Essigsäure bei der fraglichen Verdünnung gleich 4·67 Prozent, und daher die Dissociation x des sauren Salzes in Wasserstoffionen gleich 0·944 Prozent; und hieraus folgt für die Dissociationskonstante[1]) des Säureions $HC_4H_4O_6$ der Wert $0{\cdot}0_3 12$. Dieses Salz ist mit Ausnahme dessen der Oxalsäure das stärkst sauere von allen bisher untersuchten organischen Salzen[2]), und seine Konstante steht der der entsprechenden Säure, der Weinsäure ($0{\cdot}0_3 97$), ungewöhnlich nahe[3]).

Das Ergebnis einer Berechnung der Zusammensetzung der Lösung des sauren Kaliumtartrats ist einigermassen überraschend. Zur strengen Berechnung wäre allerdings noch die Kenntnis der Menge des undissociierten Kaliumsalzes erforderlich. Diese ist jedoch klein und lässt sich mit genügender Genauigkeit schätzen. In den folgenden Gleichungen bedeuten m die Gesamtkonzentration des Salzes, k die Dissociationskonstante der Säure und die Symbole die molekularen Mengen der von ihnen dargestellten Substanzen:

$$m = KHT + HT + 2H_2T + H$$
$$kH_2T = H \times HT,$$

von welchen Grössen die folgenden bekannt sind:

$m = 0{\cdot}0351$; $H = 0{\cdot}00944\, m$; $KHT = 0{\cdot}10\, m$ (geschätzt); $k = 0{\cdot}00097$.

Daraus folgt die folgende prozentische Zusammensetzung der Lösung:

$KHT: 10{\cdot}0$
$H_2T: 18{\cdot}1$ $\quad K(+K_2T+KT)$[4]$): 90{\cdot}0$
$T(+K_2T+KT)$[4]$): 19{\cdot}0$ $\quad H: 0{\cdot}94$
$HT: 52{\cdot}9.$

Die Lösung besteht also aus achtzehn Prozent freier undissociierter Weinsäure und einer fast gleichen Menge des zweiwertigen Säureions, und nur etwa zur Hälfte aus dem einwertigen Säureion, welches durch die primäre Dissociation entsteht.

[1]) Wie diese Konstante zu berechnen ist, siehe diese Zeitschr. **11**, 496.
[2]) Trevor, diese Zeitschr. **10**, 342. [3]) Vgl. Diese Zeitschr. **11**, 498. 499.
[4]) Die Menge $K_2T + KT$ beträgt wahrscheinlich mehrere Prozente.

Boston, Massachusetts Institute of Technology, Dezember 1893.

Über die Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser in Gegenwart von Essigsäure.

Von

Harry C. Jones.

(Mit 1 Textfigur.)

Die starke Verwandtschaft der Schwefelsäure zu Wasser findet tägliche Benutzung zur Entwässerung anderer Substanzen. Es ist dieselbe nicht nur qualitativ festgestellt, sondern es sind auch gewisse quantitative Verbindungen der Säure mit Wasser isoliert worden. Die gewöhnliche Säure ist nur das erste Hydrat, das ein Molekül Wasser auf ein solches von $O_3S.H_2O$ (Schwefeltrioxyd) enthält. Ein zweites Hydrat, das zwei Moleküle Wasser enthält: $OS(OH)_4 = O_3S.2H_2O$, ist ebenfalls bekannt. Andere Hydrate, die eine viel grössere Anzahl Wasser-Moleküle enthalten, hat das Studium gewisser physikalischer Eigenschaften der wässrigen Schwefelsäure-Lösungen wahrscheinlich gemacht.

Quantitative Messungen der Wärmemengen, die sich beim Mischen von Schwefelsäure und Wasser in wechselnden Proportionen entwickeln, sind von Hess, Favre und Silbermann und anderen geliefert worden; die sorgfältigste Untersuchung über diesen Gegenstand hat vielleicht Julius Thomsen[1]) ausgeführt. Er hat gefunden, dass der Wärmebetrag, der frei wird, wenn beide im Verhältnisse von einem Molekül Schwefelsäure zu einem Molekül Wasser zusammengebracht werden, ungefähr ein Drittel der Gesamtwärme beträgt, die frei wird, wenn eine fast unbegrenzte Wassermenge (1599 Moleküle) zu Schwefelsäure gebracht wird. Ferner, dass ungefähr die Hälfte der Gesamtwärme frei wird, wenn beide im Verhältnisse von 1 Säure zu 2 Wasser gemischt werden. Diese Ergebnisse zeigen zum mindesten, dass der Energie-Betrag, der beim Zusatze eines Moleküls Wasser in Gestalt von Wärme erscheint, ein viel grösserer für das erste als für das zweite Molekül ist, und dass dieser Betrag mit Zunahme der Wassermenge rasch abnimmt.

---

[1]) Ber. **3**, 498 und Thermochem. Unters. III, 44.

Mendelejeff[1]) hat Thomsens Daten für die Lösungswärme und Marignacs für die spezifische Wärme der Lösungen geprüft und darauf hingewiesen, dass der Maximal-Betrag an Wärme, sagen wir für 100 Vol. Lösung und die Maximal-Zunahme in der Temperatur beim Mischen von Wasser und Schwefelsäure den Verhältnissen sehr annähernd entsprechen, die des Trihydrat $H_2SO_4 . 2H_2O = S(OH)_6$ aufweisen würde. Er stellt gleichfalls fest, dass die Maximal-Kontraktion diesen selben Verhältnissen ihrerseits sehr nahe entspricht.

Er hat ebenso die Dichtigkeits-Bestimmungen von wässrigen Schwefelsäure-Lösungen untersucht, d. h. die durch Lunge, Marignac, Mendelejeff, Ostwald, Schertel, Winkler und andere gelieferten Messungen derselben. Aus diesen wird wahrscheinlich, dass die Änderungen im Differential-Quotienten $\frac{ds}{dp}$ die Hydrate $SO_3 . H_2O$, SO_3, $2H_2O$ und SO_3, $3H_2O$ (p = Prozent-Anteile H_2SO_4) anzeigen. Werden die Prozent-Anteile gelöster Schwefelsäure und der Wert $\frac{ds}{dp}$ als Kurve entworfen, so soll diese ausser auf die obigen noch auf die Hydrate $H_2SO_4 + 6H_2O$ und $H_2SO_4 + 150H_2O$ hindeuten.

Es lässt sich von vornherein behaupten, dass keines dieser höheren Hydrate bis jetzt isoliert wurde, und dass ihre Existenz als die bestimmter ausgesprochener chemischer Verbindungen bei weitem nicht bewiesen ist.

Während gewisse definierte Verbindungen der Säure isoliert worden sind, ist wenig bekannt über die Art und Weise, in der sich Schwefelsäure und Wasser miteinander verbinden, wenn z. B. ein Überschuss an Wasser vorhanden ist, oder darüber, welche dieser verschiedenen Verbindungen unter diesen Umständen sich in Lösung befinden. Es bleibt des weiteren fraglich, ob bei Gegenwart von genau einem oder zwei Äquivalenten Wasser das ganze Wasser mit der ganzen Schwefelsäure in diesen Verhältnissen verbunden ist, oder ob ein Teil von jedem frei bleibt. Es wäre von besonderem Interesse, wenn ein faktischer Nachweis dafür gebracht würde, dass die vermeintlichen Hydrate, die hundert oder mehr Moleküle Wasser enthalten, als ausgesprochene chemische Verbindungen in den Lösungen zugegen sind. Es entsteht ebenfalls die Frage nach der Stabilität der verschiedenen in Lösung befindlichen Hydrate, d. h., ob sie eine von dem Lösungsmittel unabhängige Existenz besitzen, oder durch dasselbe dissociiert oder zersetzt werden.

[1]) Ber. **19**, 400; **19**, 387; **19**, 379; Diese Zeitschr. **1**, 273 und Grundlage der Chemie S. 923—925.

Es scheint, als sei eine ausreichende quantitative Untersuchung über die Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser bis zum gegenwärtigen Zeitpunkte nicht durchgeführt worden, und als seien somit die angedeuteten Fragen noch unerledigt.

Zur Lösung dieser Probleme würde es einer Methode bedürfen, die uns in Stand setzte, die Gesamtzahl der Moleküle zu bestimmen, die beim Zusammenbringen von Wasser und Schwefelsäure unter quantitativ verschiedenen Umständen anwesend sind. Eine solche Methode bietet sich nun aber seit kurzem in der Thatsache der Gefrierpunkts-Erniedrigung eines Lösungsmittels durch die gelöste Substanz. Es muss indes für diesen Zweck das Lösungsmittel Verwendung finden, auf das weder Wasser noch Schwefelsäure chemisch wirken. Die einzig mögliche Reaktion wäre in diesem Falle die zwischen dem Wasser und der Schwefelsäure sich abspielende, und diese bestimmte sich dann durch die Änderungen im Gefrierpunkt des Lösungsmittels. Ein solches Lösungsmittel ist nun reine Essigsäure, sie geniesst überdies den Vorzug, dass ihr Gefrierpunkt für die Bestimmung sehr bequem liegt.

Die Arbeits-Methode bestand in der Darstellung reiner Essigsäure und Bestimmung ihres Gefrierpunkts, sodann im Zusatze einer bekannten Menge Wasser und Bestimmung der durch dies Wasser bewirkten Gefrierpunkts-Erniedrigung, ferner im Zusatze einer gewogenen Menge Schwefelsäure zu einer zweiten Menge Essigsäure und Bestimmung der Gefrierpunkts-Erniedrigung durch diese Schwefelsäure; schliesslich im Zusatze einer bekannten Menge Schwefelsäure zu Essigsäure, der eine gewogene Menge Wasser zugesetzt worden war, und der Bestimmung ihrer Gefrierpunkts-Erniedrigung durch beide zugleich. In jedem Falle sei die gleiche Menge Essigsäure benützt. Wir kennen dann die Gefrierpunkts-Erniedrigung durch das Wasser allein, die durch die Schwefelsäure allein und die durch beide zugleich, wenn sie in der Essigsäure zusammenkommen, d. h. wir besitzen die nötigen Daten für die Bestimmung des Verbindungs-Zustandes der Schwefelsäure und des Wassers, wie sogleich ersichtlich werden wird.

Zwei Bestimmungs-Reihen, in deren einer eine sehr kleine Wassermenge und wechselnde Schwefelsäure-Mengen, in deren andern viel Wasser und wiederum wechselnde Schwefelsäure-Mengen verwandt worden wären, würden genügt haben, zu zeigen, welche Verbindungen gebildet werden, es war indes ebenfalls wünschenswert, die Stabilität dieser Verbindungen bei sehr verschiedenen Konzentrationen der Essigsäure und in Gegenwart verschiedener Mengen ihrer überschüssigen Komponenten zu prüfen. Dadurch wurden verschiedene Messungs-Reihen erforderlich,

die erste davon an einer Lösung mit sehr wenig Wasser, die nächsten an solchen mit allmählich steigendem Wassergehalt, so weit als das benutzte Thermometer gestattete. Wechselnde Mengen Schwefelsäure wurden zugesetzt und die verschiedenen Gefrierpunkte bestimmt. Auf diese Weise blieb für jede Messungsreihe die Wassermenge konstant, während die Schwefelsäuremenge wechselte.

Rüdorff[1]) hat darauf hingewiesen, dass, wenn Schwefelsäure zu Essigsäure, die Wasser enthält, gesetzt wird, deren Gefrierpunkt in die Höhe geht. So liegt der Gefrierpunkt einer Mischung von 10 Teilen Wasser und 100 Teilen Essigsäure bei 4·3°. Werden ihr jetzt 20 Teile Schwefelsäure zugesetzt, so liegt der Gefrierpunkt bei 10·7°.

Vor noch kürzerer Zeit hat Pickering[2]) die gleiche Thatsache benutzt, um, wie er meinte, festzustellen, ob eine Lösungs-Dissociation stattfinde. Er hat das Problem klar dargelegt, und auf den ersten Blick scheint die Methode fähig, Licht darüber zu verbreiten. Die von ihm erlangten Resultate zeigen, dass Schwefelsäure und Wasser bei ihrer Verbindung eher eine kleinere Anzahl Teilchen bilden, als dass sie in eine grössere Anzahl dissociierten. Daraus schliesst Pickering gegen die Dissociations-Theorie. Erwägen wir aber, dass die meisten der von ihm verwandten Lösungen so konzentriert waren, dass ihre Leitfähigkeit fast null ist, so bleibt sein Argument gegen die Theorie, das auf jene basiert ist, ohne Begründung, denn die Theorie der elektrolytischen Dissociation gilt — um hier eine fast platte Selbstverständlichkeit zu konstatieren — ausschliesslich für diejenigen Lösungen, in denen elektrolytische Dissociation statt hat, und zwar so, dass sie sich mittels der Leitfähigkeits- oder einer anderen Methode nachweisen lässt. Er hat auch einige wenige Bestimmungen ausgeführt, bei denen er im Verhältnis zu Wasser viel weniger Schwefelsäure benutzte, und, ohne die Leitfähigkeit seiner Lösungen zu bestimmen, geschlossen, die Theorie müsse mindestens für diese gelten. Selbst wenn von ihm nachgewiesen worden wäre, dass derartige Lösungen in irgend einem Grade leitend sind, so hätte ihn die Dürftigkeit seiner experimentellen Daten aus der Gefrierpunkts-Methode endgültige Schlüsse aus ihnen gar nicht ziehen lassen sollen.

Die Arbeits-Methode.

Es fand der gewöhnliche Beckmannsche Apparat und das in Hunderstel Grade geteilte Thermometer Verwendung. Es war nicht an-

[1]) Ber. **3**, 393.
[2]) Ber. **24**, 1579.

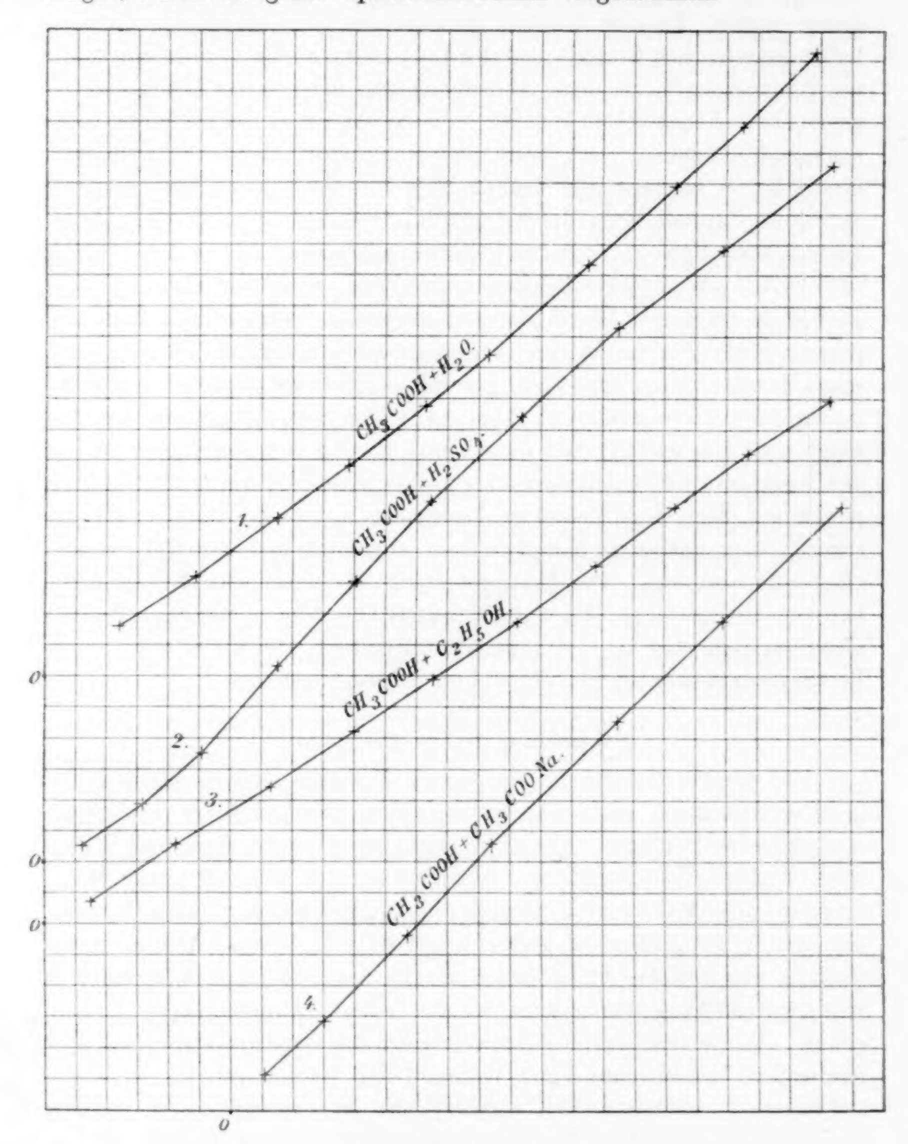
gängig, das in Tausendstel Grade geteilte grosse Thermometer zu benutzen, weil die bewirkten Gefrierpunkts-Erniedrigungen dazu viel zu grosse waren. Da die als Lösungsmittel benutzte Essigsäure Neigung haben musste, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen, wurde zuerst die von Beckmann[1]) ersonnene Anordnung zum Schutze des Lösungsmittels gegen diese Feuchtigkeit benutzt. Gleichwohl wurde sie als nicht völlig genügend befunden, denn wenn nur eine kleine Menge Schwefelsäure in die Kugel gegeben und längere Zeit ein sehr schwacher Luftstrom durch die Schwefelsäure geführt wurde, liessen sich in der Essigsäure des Apparats Spuren von Schwefelsäure nachweisen. Die in dieser Weise mechanisch übergeführte Schwefelsäure-Menge war sehr klein, dennoch aber stets erkennbar, wenn der Luftstrom eine beträchtliche Zeit lang passiert hatte. Sie erwies sich indes als sehr befriedigend funktionierend, wenn der Luftstrom zuerst ein Schwefelsäure-Rohr passieren und dann durch die trocken gehaltene Beckmannsche Seiten-Kugel in den Apparat eintreten durfte. Bei dieser Modifikation der Anordnung war in der Essigsäure keine Schwefelsäure nachweisbar. Es wurde der Gefrierpunkt von 25 cc (= 26·335 g) Essigsäure mit dem Thermometer bestimmt, eine gewogene Menge Wasser zugesetzt und der Gefrierpunkt aufs neue bestimmt. Die Differenz ergab die durch das Wasser allein bewirkte Erniedrigung. Es wurden sodann abgewogene Mengen Schwefelsäure zugesetzt und die Gefrierpunkte festgestellt. Die Mittel aus Doppel-Bestimmungen wurden als die wahren Werte angesehen.

Darstellung reiner Essigsäure.

Um die durch Schwefelsäure allein bewirkte Gefrierpunkts-Erniedrigung bestimmen zu lassen, war es nötig, über möglichst wasserfreie Essigsäure zu verfügen. Die Gewinnung einer Probe derartiger Essigsäure traf auf Schwierigkeiten. Der Eisessig des Handels wurde fünfunddreissig Mal unter Fraktionierung umkrystallisiert. Das Produkt der letzten Krystallisation gefror bei 16·5° und besass ein spezifisches Gewicht von 1·0534. Diese Säure, die zu den folgenden Bestimmungen verwandt wurde, schien absolut frei von jedem wahrnehmbaren Wassergehalt. Wurde ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt, so trat eine Gefrierpunkts-Erniedrigung ein. Während der letzten drei bis vier Krystallisationen wechselte der Gefrierpunkt der Essigsäure in keinem merklichen Grade. Fünf bis sechs Liter der Säure des Handels wurden bei der ersten Krystallisation verwandt. Aus diesen wurden nach fünfunddreissigmaligem Umkrystallisieren ca. 200 cc reine Säure gewonnen.

[1]) Diese Zeitschr. 7, 323.

Um eine für die Untersuchung genügende Menge der letzteren zu erlangen, wurde die ganze Operation zweimal vorgenommen.



Die Resultate.

Die von verschiedenen Wassermengen bewirkten Gefrierpunkts-Erniedrigungen der Essigsäure wurden bestimmt und als Kurve 1 entworfen,

in der die Ordinaten Konzentrationen und die Abscissen Gefrierpunkts-Erniedrigungen darstellen. Die Ordinaten-Einheit ist = 0·04 g, die Abscissen-Einheit = 0·2°. Die durch eine gegebene Wassermenge, sagen wir direkt ein mg hervorgerufene Gefrierpunkts-Erniedrigung, nahm mit Zunahme der Gesamt-Wassermenge, die zugegen war, stufenweise ab. Dies wird aus der allmählichen Abbiegung der Kurve von der Abscisse und ebenso aus dem Sinken der Molekular-Erniedrigung (Spalte 3, Tabelle A) ersichtlich. Diese Abnahme ist eine viel grössere, als durch den Volumwechsel infolge des Zusatzes von mehr und mehr Wasser bewirkt werden würde. Die entsprechenden Resultate aus der Schwefelsäure finden sich als Kurve 2 entworfen, in der die Ordinaten-Einheit = 0·250 g und die Abscissen-Einheit = 0·2° beträgt. Die berechnete Molekular-Erniedrigung nimmt bis zu einem Minimum herab ab und wächst dann wieder, und doch vergrössert sich das Gesamt-Volumen der Lösung durch den Zusatz von mehr und mehr Schwefelsäure fortwährend. Aus diesen Kurven lassen sich sowohl die allein durch die verschiedenen Schwefelsäure-Mengen, als die allein durch das Wasser bewirkten Gefrierpunkts-Erniedrigungen der Essigsäure ablesen. Jede von beiden muss dann für die auf Rechnung der anderen kommende Volum-Vergrösserung korrigiert werden. Tabelle A giebt die Gramm-Molekül-Erniedrigung für Wasser, B die für Schwefelsäure.

Tabelle A.

Gefrierpunkts-Erniedrigung von reiner Essigsäure durch kleine Wasser-Mengen		
Wasser-Gewicht zugesetzt zu 26.335 g CH_3COOH	Gefrierpunkts-Erniedrigung	g-Mol.-Erniedr. 18 g H_2O zu 1000 g CH_3COOH
0·062 g	0·480°	3·67
0·130	0·985	3·59
0·204	1·497	3·48
0·275	1·970	3·39
0·349	2·444	3·32
0·417	2·858	3·25
0·531	3·507	3·13
0·637	4·076	3·03
0·716	4·500	2·98
0·807	4·970	2·92

Tabelle B.

Gefrierpunkts-Erniedrigung von reiner Essigsäure durch kleine Schwefelsäuremengen		
Schwefelsäure-Gew. zuges. zu 26.335 g CH_3COOH	Gefrierpunkts-Erniedrigung	g-Mol.-Erniedr. 98 g H_2SO_4 zu 1000 g CH_3COOH
0·146 g	0·245°	4·33
0·474	0·630	3·43
0·893	1·015	2·93
1·571	1·521	2·50
2·254	2·005	2·29
2·919	2·505	2·21
3·599	3·075	2·21
4·293	3·700	2·22
4·956	4·385	2·28
5·662	5·065	2·31

Es wurden 6 Messungsreihen ausgeführt, in denen sowohl Wasser wie Schwefelsäure verwandt wurden. Die in den verschiedenen Reihen benutzte Wasser-Menge schwankte zwischen 0·068 g und 0·753 g, und in jeder Reihe wurden wechselnde Mengen Schwefelsäure zugesetzt.

Die Resultate finden sich auf den folgenden Tabellen 1—6 wiedergegeben. Es wurden genau 25 cc Essigsäure = 26·335 g für jede Messungsreihe verwandt. Die in jeder Reihe benutzte Wassermenge ist in der ersten Zeile über der Tabelle gegeben. Spalte 1 giebt die Schwefelsäure-Mengen, die zu der Essigsäure vom angegebenen Wassergehalt gesetzt wurden, Spalte 2 die Gefrierpunkts-Erniedrigungen, die durch die wechselnden Schwefelsäure-Mengen bewirkt wurden, von der Kurve abgelesen und für die Volum-Vergrösserung durch das anwesende Wasser korrigiert, Spalte 3 die durch das Wasser bewirkten Erniedrigungen, von der Kurve abgelesen und für die Volum-Vergrösserung durch die Schwefelsäure korrigiert. Dieser Wert fällt, da das Plus anwesender Schwefelsäure das Volumen vergrössert. Spalte 4 giebt die Summe der Erniedrigung durch Schwefelsäure und Wasser mit dieser Korrektur. Spalte 5 giebt die direkt gefundenen Gefrierpunkts-Erniedrigungen, wenn die Schwefelsäure und das Wasser in der Essigsäure zusammengebracht wurden, Spalte 6 die Differenz zwischen der berechneten Erniedrigung für den Fall, dass beide sich nicht verbinden, und der gefundenen Erniedrigung.

Gefrierpunkts-Erniedrigung von Essigsäure durch Schwefelsäure und Wasser.

Tabelle 1.

26·335 g Essigsäure. 0·068 g Wasser.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
H_2SO_4-Mengen	Erniedrigung durch H_2SO_4	Erniedrigung durch Wasser	Summe der letzten beiden	Gefundene Erniedrigung	Differenz
0·088 g	0·160°	0·540°	0·700°	0·630°	0·070°
0·178	0·290	0·540	0·830	0·760	0·070
0·294	0·430	0·535	0·965	0·820	0·145
0·410	0·550	0·535	1·085	0·870	0·215
0·642	0·800	0·530	1·330	0·950	0·380
0·883	1·000	0·530	1·530	1·060	0·470
1·347	1·360	0·525	1·885	1·280	0·605
2·050	1·870	0·520	2·390	1·740	0·650
3·312	2·830	0·505	3·335	2·658	0·677
4·898	4·340	0·490	4·830	4·110	0·720

26·335 g Essigsäure. Tabelle 2. 0·126 g Wasser.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
0·092 g	0·165°	0·950°	1·115	1·002°	0·113°
0·760	0·895	0·935	1·830	1·106	0·724
1·422	1·415	0·920	2·335	1·392	0·943
2·098	1·900	0·910	2·810	1·792	1·018
2·824	2·440	0·895	3·335	2·300	1·035
3·498	3·000	0·885	3·885	2·832	1·053
4·187	3·600	0·875	4·475	3·447	1·028
4·860	4·280	0·865	5·145	4·074	1·071
5·544	4·960	0·855	5·815	4·749	1·066

Tabelle 3.

26.335 g Essigsäure. 0·255 g Wasser.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
H_2SO_4-Mengen	Erniedrigung durch H_2SO_4	Erniedrigung durch Wasser	Summe der letzten beiden	Gefundene Erniedrigung	Differenz
0·108 g	0·185°	1·860°	2·045°	1·862°	0·183°
0·321	0·455	1·845	2·300	1·750	0·550
0·565	0·705	1·840	2·545	1·655	0·890
1·029	1·110	1·815	2·925	1·580	1·345
1·717	1·620	1·800	3·420	1·690	1·730
2·406	2·100	1·770	3·870	2·013	1·857
3·113	2·655	1·750	4·405	2·470	1·935
3·794	3·230	1·720	4·950	2·955	1·995
4.460	3·830	1·705	5·535	3·565	1·970
5·133	4·515	1·685	6·200	4·230	1·970
5·911	5·230	1·660	6·890	5·080	1·810

Tabelle 4.

26·335 g Essigsäure. 0·496 g Wasser.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
0·201	0·305	3·310	3·615	2·980	0·635
0·651	0·780	3·270	4·050	2·439	1·611
1·331	1·315	3·220	4·535	2·060	2·475
2·055	1·835	3·175	5·010	2·052	2·958
2·744	2·335	3·135	5·470	2·280	3·190
3·403	2·860	3·085	5·945	2·655	3·290
4·095	3·460	3·055	6·515	3·170	3·345
4·808	4·160	3·010	7·170	3·790	3·380
5·497	4·820	2·975	7·795	4·410	3·385
6·190	5·470	2·945	8·415	5·030	3·385

Tabelle 5.

26·335 g Essigsäure. 0·728 g Wasser.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
0·659	0·775	4·520	5·295	3·340	1·955
1·367	1·330	4·450	5·780	2·680	3·100
2·056	1·820	4·380	6·200	2·457	3·743
2·752	2·335	4·310	6·645	2·510	4·135
3·676	3·055	4·250	7·305	2·900	4·405
4·354	3·660	4·200	7·860	3·350	4·510
5·050	4·360	4·140	8·500	3·870	4·630
5·728	4·980	4·080	9·060	4·560	4·500
6·187	5·410	4·065	9·475	5·020	4·455

Tabelle 6.

26·335 g Essigsäure. 0·753 g Wasser.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
0·109	0·185	4·690	4·875	4·474	0·401
0·224	0·330	4·670	5·000	4·263	0·737
0·447	0·585	4·645	5·230	3·850	1·380
0·679	0·795	4·615	5·410	3·540	1·870
1·209	1·215	4·565	5·780	3·002	2·778
1·654	1·540	4·545	6·085	2·734	3·351
2·349	2·020	4·475	6·495	2·607	3·888
3·119	2·600	4·410	7·010	2·752	4·258

1.	2.	3.	4.	5.	6.
H_2SO_4-Mengen	Erniedrigung durch H_2SO_4	Erniedrigung durch Wasser	Summe der letzten beiden	Gefundene Erniedrigung	Differenz
3·829 g	3·185°	4·345°	7·530°	3·037°	4·493°
4·520	3·840	4·295	8·135	3·495	4·640
5·218	4·510	4·235	8·745	4·032	4·713
5·927	5·160	4·190	9·350	4·713	4·637
6·632	5·825	4·130	9·955	5·383	4·572

Die Resultate können nicht als sehr genau angesehen werden, da einige geringe und unvermeidliche Fehlerquellen in ihnen mit zum Ausdruck kommen. So z. B. basierte sich, bei der Korrektur der Gefrierpunkts-Erniedrigung durch Schwefelsäure, wie sie von der Kurve abgelesen war, für die Volum-Vergrösserung durch das anwesende Wasser, diese Korrektur auf die Annahme, dass das Wasser einfach die Rolle von ebensoviel mehr Essigsäure spiele. Wiederum wurden die durch das Wasser bewirkten Gefrierpunkts-Erniedrigungen für die Volum-Vergrösserung durch die Schwefelsäure unter der entsprechenden Annahme für die Schwefelsäure korrigiert. Genau genommen war die Annahme die, dass eine gegebene Wassermenge den Gefrierpunkt, sagen wir 28 cc Essigsäure gleich sehr erniedrigen werde, wie den von 25 cc Essigsäure plus 3 cc Schwefelsäure, vorausgesetzt, dass das Wasser sich nicht mit der Schwefelsäure verbinde. Die Volum-Verringerung beim Zusatze der Schwefelsäure oder des Wassers zu der Essigsäure war bei diesen Korrekturen gleichfalls in Rechnung genommen.

Ohne Zweifel trifft nun die obige Annahme nicht ganz genau zu, und die Folge davon sind geringe Fehler, aber es ist sicher, dass sie nicht sehr bedeutend sein können. Da die Molekular-Erniedrigungen von Wasser sowohl als auch von Schwefelsäure in Essigsäure nicht konstant sind, so liegt wahrscheinlich auch hierin eine Fehlerquelle für die Berechnung. Die Gestaltung der Verbindung von Schwefelsäure und Wasser ergiebt sich gleichwohl ihren Hauptzügen nach so klar aus den Resultaten, dass sie durch die kleinen Irrtümer, auf die soeben hingewiesen wurde, in keiner Weise unkenntlich gemacht wird.

In der in Tabelle 6 wiedergegebenen Bestimmungsreihe wurde die grösste Wassermenge verwandt. Die Schwefelsäuremenge, die bei der ersten Bestimmung zugesetzt wurde, betrug 0·109 g. Es waren unter diesen Umständen ca. achtunddreissig Äquivalente Wasser auf ein Äquivalent Schwefelsäure anwesend. Dennoch geht aus der Differenzenspalte hervor, dass die Differenz sehr annähernd das Doppelte von der durch die Schwefelsäure allein bewirkten Erniedrigung beträgt. Dies

besagt, dass sich jedes Molekül Schwefelsäure mit zwei, und nicht mehr als zwei Molekülen Wasser verbunden hat, die inaktiv geworden sind, soweit es sich um Gefrierpunkts-Erniedrigung handelt. Die Differenz ist ein wenig grösser, als das Doppelte der durch die Schwefelsäure allein bewirkten Erniedrigung, dies ist aber zweifellos auf die Thatsache zurückzuführen, dass ein Äquivalent Wasser eine stärkere Gefrierpunkts-Erniedrigung bewirkt, als ein Äquivalent Schwefelsäure. Es ist dies aus den Gr.-Mol.-Erniedrigungen für beide in den Tabellen A und B zu ersehen. Nichtsdestoweniger ist es unmöglich zu sagen, ob das Molekül $H_2SO_4 . 2H_2O$ absolut dieselbe Erniedrigung geben werde, wie das Molekül H_2SO_4, oder das Molekül H_2O.

Wenn die Schwefelsäuremenge sich dem halben Äquivalent Wasser nähert, wird die Differenz geringer, als die durch zwei Wasser-Moleküle auf je ein Molekül Schwefelsäure bewirkte Erniedrigung. Bei einem halben Äquivalent Schwefelsäure wird diese Differenz beträchtlich geringer, was zeigt, dass an diesem Punkte etwas von dem Wasser unverbunden bleibt und etwas von der Schwefelsäure wahrscheinlich kein höheres Hydrat gebildet hat als $H_2SO_4 . H_2O$. Sobald die Schwefelsäuremenge ein halbes Äquivalent übersteigt, scheint sich mehr und mehr von dem Hydrat $H_2SO_4 . H_2O$ zu bilden, und wenn ein Äquivalent Schwefelsäure zugegen ist, hat sich praktisch das gesamte Wasser mit der Säure verbunden und wahrscheinlich zu diesem Hydrat. Die Thatsache, dass bei Gegenwart eines halben Äquivalents Schwefelsäure ein Teil des Wassers sich nicht zu dem Hydrat $H_2SO_4 . 2H_2O$ verbunden hat, kommt ohne Zweifel auf Rechnung der Wirkung der Essigsäure, die diese Verbindung dissociiert. Dass die Essigsäure sehr wahrscheinlich eine solche Dissociation bewirken kann, wird ersichtlich werden, wenn wir späterhin die verdünnteren Lösungen von Hydraten in der Säure betrachten und ein geringerer Überschuss von Wasser zugegen ist. Die gleichen allgemeinen Thatsachen, die aus den Resultaten in Tabelle 6 hervorgehen, werden ebenso durch die Resultate in den Tabellen 4 und 5 bestätigt, wo etwas geringere Wassermengen Verwendung fanden.

In den Bestimmungsreihen, deren Resultate in den Tabellen 3, 2 und 1 wiedergegeben sind, waren die benutzten Wassermengen sehr viel kleiner, und die Hydrat-Lösungen in der Essigsäure, wenn alles Wasser verbunden war, sehr viel verdünnter. Unter diesen Umständen traten einige völlig neue Thatsachen zu Tage. Nehmen wir z. B. die zweite Bestimmung in Tabelle 3: die Differenz ist dort bei weitem geringer, als dem Hydrat $H_2SO_4 . 2H_2O$ entsprechen würde, und doch

sind mehr als vier Äquiv. Wasser auf ein Äquiv. Schwefelsäure gegenwärtig. Noch klarer sichtbar wird die gleiche Thatsache in der ersten Bestimmung der Tabelle 2, wo mehr als sieben Äquivalente Wasser auf ein Äquivalent Schwefelsäure zugegen sind, und die gesamte Wassermenge klein ist. Hier ist die Differenz geringer, als sie sein würde, wenn jedes Molekül Schwefelsäure als $H_2SO_4 . H_2O$ verbunden wäre. Unter diesen Verdünnungs-Verhältnissen muss sich in der Essigsäure freie Schwefelsäure, und zwar in Gegenwart von sieben Äquivalenten Wasser befinden. Gleichwohl sahen wir aus den Resultaten in Tabelle 6, dass, wenn Schwefelsäure und Wasser in diesen Verhältnissen und in genügenden Quantitäten zugegen sind, um eine viel konzentriertere Hydrat-Lösung in der Essigsäure zu liefern, jedes Molekül Schwefelsäure mit zwei Molekülen Wasser verbunden ist.

Um die Frage der Dissociation der Hydrate weiter zu prüfen, wurden der Essigsäure eine sehr kleine Wassermenge (0·068 g) und sodann kleine Mengen Schwefelsäure zugesetzt, und die Gefrierpunkte höchst sorgfältig bestimmt. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 1 gegeben. In der ersten Bestimmung sind mehr als vier Äquivalente Wasser zugegen, und doch zeigt die Differenz, dass weniger als die Hälfte der Schwefelsäure mit sogar einem Molekül Wasser verbunden ist. In der vierten Bestimmung ist etwas mehr als ein Äquivalent Schwefelsäure zugegen, und doch ist weniger als die Hälfte des Wassers verbunden. Erst wenn die Schwefelsäuremenge zwei Äquivalente etwas übersteigt, ist bei dieser Verdünnung das gesamte Wasser verbunden; gleichwohl war für die in Tabelle 6 gegebenen Konzentrationen alles Wasser verbunden, wenn ein Äquivalent Säure zugegen war.

Es war allenfalls die Möglichkeit vorhanden, dass die obigen Resultate nicht aus der Dissociation der Schwefelsäure-Hydrate, sondern aus einer elektrolytischen Dissociation der Schwefelsäure selbst in der Essigsäure oder in der Essigsäure und dem Wasser zu erklären seien. Es war aber unwahrscheinlich, dass bei diesen Konzentrationen eine elektrolytische Dissociation von irgend grösserem Umfange statthaben würde; gleichwohl musste, um Licht hierüber zu verbreiten, die Leitfähigkeit der Lösungen bestimmt werden. Zuerst wurde die Leitfähigkeit der reinen Essigsäure bestimmt, sodann diejenige einer mit kleinen Wassermengen versetzten Säure, ferner die Leitfähigkeit der mit kleinen Schwefelsäuremengen versetzten Essigsäure und schliesslich die Leitfähigkeit der Essigsäure-Lösungen, die gleichzeitig Wasser und Schwefelsäure enthielten.

Die Leitfähigkeit ward mittels der wohlbekannten Formel $\mu = k\,\frac{va}{wb}$ berechnet, in der μ = Molekular-Leitfähigkeit, k = der Kapazität des benutzten Gefässes; v = dem Volumen Lösung in Litern, das ein Gr.-Mol.-Gewicht des Elektrolyten enthält; a = der Ablesung an der linken Seite der Brücke; w = dem Widerstande in Ohm, der in dem Stromkreis eingeschaltet war; b = der Ablesung an der rechten Seite der Brücke waren. Die Resultate aus diesen Bestimmungen sind untenstehend gegeben.

Leitfähigkeits-Resultate.

Leitfähigkeit von reiner Essigsäure μ = 0·00001.

Leitfähigkeit von Essigsäure mit geringen Wassermengen, Wasser zugesetzt zu

10 cc CH_3COOH	v	μ
0·071 g	2·5	0.0002
0·287	0·65	0·0004

Leitfähigkeit von Essigsäure mit geringen Schwefelsäuremengen.

Schwefelsäure zugesetzt zu 10 cc CH_3COOH	v	μ
0·121 g	8·1	0·098
0·371	2·7	0·465
0·918	1·12	1·559
1·798	0·6	2·506
3·095	0·37	2·313
4·403	0·27	1·989
5·499	0·23	1·973

Leitfähigkeit von Essigsäure mit geringen Wassermengen und Schwefelsäure.

Erste Messungsreihe.

Wassermenge zugesetzt zu 10 cc CH_3COOH	Schwefelsaure Mengen zugesetzt zu 10 cc $CH_3COOH + H_2O$	v	μ
0·071 g	0·042 g	23·35	0·331
	0·085	11·64	0·632
	0·198	5·05	0·687
	0·565	1·80	1·524
	1·175	0·88	2·256
	1·723	0·62	2·800

Zweite Messungsreihe.

Wassermenge zugesetzt zu 10 cc CH_3COOH	Schwefelsaure Mengen zugesetzt zu 10 cc $CH_3COOH + H_2O$	v	μ
0.287 g	0·108 g	9·34	2·219
	0·635	1·63	2·770
	1·712	0·64	2·888
	2·990	0·39	2·679
	4·367	0·28	2·347

Die Leitfähigkeit der reinen Essigsäure war nahezu null, wie sich erwarten liess. Die Leitfähigkeit von Essigsäure, der geringe Wassermengen zugesetzt waren, war ebenfalls sehr klein. Dies stimmt gut überein mit dem darüber bereits bekannten, seit Ostwald[1]) gezeigt hat, dass die Dissociation einer Zehntel-normal Essigsäure Lösung in Wasser nur ungefähr 10 % beträgt und dieselbe Thatsache durch meine eigene Untersuchung über Gefrierpunkts-Erniedrigung Bestätigung fand.

Die Resultate zeigen gleichwohl, dass, wenn Schwefelsäure zu der Essigsäure zugesetzt wird, eine schwache Leitfähigkeit auftritt. Es ist wahrscheinlich, dass es die Schwefelsäure und nicht die Essigsäure ist, die Dissociation erleidet, denn die Verdünnung der Schwefelsäure in der Essigsäure ist viel grösser als die der Essigsäure in der Schwefelsäure, und bei denselben Konzentrationen dissociiert Schwefelsäure in Wasser viel leichter als Essigsäure. Das Volumen v ist für Schwefelsäure in Essigsäure als Lösungsmittel berechnet. Die Molekular-Leitfähigkeit μ steigt mit steigender Konzentration bis zu einem Maximum und sinkt dann schwach. Kablukoff[2]) fand, dass die Molekular-Leitfähigkeit von Chlorwasserstoffsäure in Äther und Isoamylalkohol mit zunehmender Verdünnung der Lösungen abnahm.

Wurde zugleich Wasser und Schwefelsäure zu der Essigsäure zugesetzt, in so geringen Mengen wie oben angegeben, so zeigten die Lösungen ebenfalls eine schwache Leitfähigkeit, aber eine nur wenig grössere, als bei Schwefelsäure-Zusatz allein. Es scheint daher, dass die Gegenwart einer geringen Wassermenge auf die elektrolytische Dissociation nur schwachen Einfluss ausübt. Da dies zutrifft, wurde hier Volumen v ebenfalls für Schwefelsäure in Essigsäure berechnet.

Es ist gegenwärtig unmöglich, den genauen Dissociations-Betrag dieser Lösungen in Essigsäure aus den bekannten Werten von μ_v zu berechnen, weil der Wert von μ_∞ für Schwefelsäure in Essigsäure unbekannt ist. Es bedürfte hier wahrscheinlich einer Bestimmung der Wanderungs-Geschwindigkeit der Schwefelsäure-Ionen in Essigsäure. Die für μ_v gefundenen sehr kleinen Werte machen es indes sehr wahrscheinlich, dass die elektrolytische Dissociation der Schwefelsäure unter den obigen Bedingungen klein ist und bei weitem zu klein, um daraus die erlangten Resultate herleiten zu können.

Die einzig befriedigende Erklärung der Resultate scheint demnach die gegebene zu sein, d. h. dass die Schwefelsäure-Hydrate in sehr ver-

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 174.
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 429.

dünnten Lösungen in Essigsäure unbeständig sind, wofern der anwesende Wasser-Überschuss nicht sehr beträchtlich ist. Unter denselben Bedingungen würde ein Überschuss von Schwefelsäure wahrscheinlich in ähnlicher Weise wirken, nämlich die Beständigkeit dieser Hydrate erhöhend.

Einfluss von Wasser und Äthylalkohol auf den Gefrierpunkt der Essigsäure.

Die durch verschiedene Alkoholmengen hervorgerufenen Gefrierpunkts-Erniedrigungen von Essigsäure wurden zuerst bestimmt und also Kurve 3 entworfen. Die Ordinaten-Einheit ist gleich 0·1 g, die Abscissen-Einheit gleich 0·2°. Die Kurve weicht nur unbedeutend von einer Geraden ab. Mit Ausnahme der ersten Bestimmung wechselt die Molekular-Erniedrigung ebenfalls nur in geringfügigem Masse.

Das Ziel bei der Untersuchung der gemeinsamen Wirkung von Alkohol und Wasser auf den Gefrierpunkt der Essigsäure war, festzustellen, ob irgend eine Verbindung zwischen beiden stattfinde. Die Resultate zeigen, dass die gefundene Erniedrigung sehr annähernd die Summe der von jedem für sich in Gegenwart des anderen bewirkten Erniedrigungen ist. Die geringe Differenz, die unbedeutend mit der Alkoholmenge steigt, wird möglicherweise durch den Umstand verursacht, dass die Korrekturen für die Volum-Änderungen durch den Wasser- und Alkoholzusatz nicht ganz genau sind.

Es waren diese Bestimmungen um so wünschenswerter, als nach Mendelejeffs[1]) Angaben die spezifischen Gewichte der Alkohol-Lösungen in Wasser die folgenden Verbindungen anzeigen:

$$3\,C_2H_6O + H_2O$$
$$C_2H_6O + 3\,H_2O$$
$$C_2H_6O + 12\,H_2O$$

Erniedrigung des Gefrierpunkts von Essigsäure durch kleine Mengen Äthylalkohol.

Alkohol-Gewicht zugesetzt zu 26·335 g CH_3COOH	Gefrierpunkts-Erniedrigung	g-Molekel-Erniedrigung 46 g C_2H_6O zu 1000 g CH_3COOH
0·087 g	0·305°	4·25
0·261	0·850	3·95
0·443	1·450	3·96
0·617	2·000	3·91
0·791	2·510	3·84
0·976	3·038	3·77
1·168	3·565	3·70
1·343	4·059	3·66
1·518	4·555	3·63
1·696	5·045	3·60

[1]) Diese Zeitschr. 1, 284.

Erniedrigung des Gefrierpunkts von Essigsäure durch Äthylalkohol und Wasser.

26·335 g Essigsäure. 0·245 g Wasser.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_2H_5OH Mengen	Erniedrigung durch C_2H_5OH	Erniedrigung durch H_2O	Summe der letzten beiden	Gefundene Erniedrigung	Differenz
0·085 g	0·305°	1·760°	2·065°	2·050°	0·015°
0·273	0·880	1·740	2·620	2·575	0·045
0·452	1·465	1·720	3·185	3·105	0·080
0·621	2·000	1·705	3·705	3·557	0·148
0·780	2·455	1·690	4·145	3·968	0·177
1·155	3·505	1·665	5·170	4·975	0·195

Meine Resultate sprechen in keiner Weise zu gunsten der Existenz derartiger Verbindungen. Natürlich kann man einwenden, dass solche Verbindungen in der Essigsäure unbeständig seien, gleichwohl erscheint es aber wahrscheinlich, dass, wenn es irgend eine starke Verwandtschaft zwischen Wasser und Alkohol gäbe, dieselbe mindestens in einem gewissen Grade in der ersten Bestimmung zu Tage treten würde, wo etwa acht Äquivalente Wasser auf eins Alkohol zugegen sind und der Gesamtüberschuss von anwesendem Wasser nicht unbeträchtlich ist.

Pickering[1]) hat ebenfalls die Wirkung der gleichen Verbindungen auf den Gefrierpunkt der Essigsäure untersucht und gefunden, dass keine Verbindung zwischen beiden statthabe.

Einfluss von Wasser und trocknem Natriumacetat auf den Gefrierpunkt der Essigsäure.

Das neutrale Natrium-Acetat verbindet sich mit drei Molekülen Wasser und viele saure Acetate enthalten gleichfalls Wasser. Die folgenden sind von Vieilliers[2]) beschrieben worden:

$$C_2H_3O_2Na \,.\, C_2H_4O_2$$
$$C_2H_3O_2Na \,.\, 2(C_2H_4O_2) \,.\, H_2O$$
$$5(C_2H_3O_2Na) \,.\, 4(C_2H_4O_2) \,.\, 6\,H_2O$$
$$4(C_2H_3O_2Na) \,.\, C_2H_4O_2 \,.\, 11\,H_2O$$
$$5(C_2H_3O_2Na) \,.\, 2(C_2H_4O_2) \,.\, 13\,H_2O$$

Ihre Bildung hängt, Vieilliers zufolge, nicht einfach von dem Verhältnis zwischen den Acetat- und Säuremengen ab, sondern ebenso von der anwesenden Wassermenge. Wenn sich das Acetat, das in Essigsäure-Lösung vorhanden war, mit Wasser verbände, so würde sich dies durch die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Essigsäure verraten. Es

[1]) Ber. **24**, 1584.

[2]) Compt. rend. **84**, 774 und **85**, 755.

wurde also Natrium-Acetat sorgfältig getrocknet und die dadurch allein bewirkte Gefrierpunkts-Erniedrigung bestimmt. Die Resultate sind als Kurve 4 entworfen, in der die Ordinaten-Einheit = 0·1 g, die Abscissen-Einheit = 0·2° ist. Die Molekular-Erniedrigung nimmt schwach mit der Menge an Acetat zu. Es mag dies daher rühren, dass eine kleine Säuremenge unter Bildung des sauren Acetats verschwindet. Die Resultate in Tabelle VIII scheinen zu zeigen, dass eine sehr kleine Wassermenge mit dem Salze verbunden war. Die in Tabelle IX zeigen eine viel grössere Differenz, die auf mehr verbundenes Wasser deutet, aber selbst hier ist der Betrag viel geringer, als einem Molekül Wasser für jedes Molekül Acetat entsprechen würde.

Erniedrigung des Gefrierpunkts von Essigsäure durch kleine Mengen von Natrium-Acetat.

Gew. CH_3COONa zugesetzt zu 26·335 g CH_3COOH	Erniedrigungen des Gefrierpunkts	g-Molekel-Erniedrigung 82 g CH_3COONa zu 1000 g CH_3COOH
0·109 g	0·210°	4·16
0·288	0·600	4·50
0·568	1·145	4·35
0·857	1·690	4·26
1·246	2·488	4·31
1·586	3·180	4·33
1·945	3·940	4·37

Erniedrigung des Gefrierpunkts von Essigsäure durch Natrium-Acetat und Wasser.

I.

26·335 g Essigsäure. 0·606 g Natrium-Acetat.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
H_2O-Mengen	Erniedrigung durch H_2O	Erniedrigung durch CH_3COONa	Summe der letzten beiden	Gefundene Erniedrigung	Differenz
0·145 g	1·080°	1·220°	2·300°	2·360°	— 0·060°
0·279	2·010	1·205	3·215	3·180	0·035
0·409	2·810	1·200	4·010	3·905	0·105
0·553	3·625	1·195	4·820	4·640	0·180

II.

26·335 g Essigsäure. 1·645 g Natrium-Acetat.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
0·085	0·645°	3·310°	3·955°	3·585	0·370°
0·194	1·430	3·285	4·715	4·210	0·505
0·315	2·230	3·270	5·500	4·870	0·630

Das Hauptinteresse, das die im Laufe der gegenwärtigen Arbeit gewonnenen Resultate bieten, scheint an die Thatsachen geknüpft, die bezüglich der Schwefelsäure-Hydrate zu Tage getreten sind. Ist die

Wassermenge im Verhältnis zur Essigsäure so gross, wie in Tabelle VI und wird ein Äquivalent Schwefelsäure zugesetzt, so ist alles Wasser verbunden, und dies wahrscheinlich als das Hydrat $H_2SO_4 . H_2O$. Wird unter diesen Bedingungen, sagen wir ein Zehntel-Äquivalent Schwefelsäure zu der Essigsäure und dem Wasser zugesetzt, so ist jedes Molekül Schwefelsäure mit zwei Molekülen Wasser als $H_2SO_4 . 2 H_2O = S(OH)_6$ verbunden, also als das normale Hydrat. Selbst wenn nicht weniger als siebenunddreissig Äquivalente Wasser auf eins Schwefelsäure zugegen sind, spricht noch nichts für die Bildung wasserreicherer Hydrate, als eben von $S(OH)_6$. Die Existenz der Verbindungen $H_2SO_4 . H_2O$ und $H_2SO_4 . 2 H_2O$ bestätigt sich. Die der höheren Hydrate aber, die eine sehr viel grössere Menge Wasser-Moleküle auf die gleiche Schwefelsäure-Menge enthalten sollen, und deren Wahrscheinlichkeit Mendelejeff betont, wird durch meine Resultate um nichts glaubhafter. Im Gegentheil durfte man, wenn solche Hydrate überhaupt existieren, irgend welche Bestätigung ihrer Bildung am ehesten von einzelnen der von mir gewählten Versuchs-Bedingungen erwarten.

Wenn gleichwohl im Verhältnis zur Essigsäure viel weniger Wasser zugegen ist als in Tabelle I, so müssen mehr als zwei Äquivalente Schwefelsäure anwesend sein, ehe alles Wasser mit der Säure verbunden ist. Es sei unter diesen Umständen, sagen wir ein Fünftel-Äquivalent Schwefelsäure zugegen, so bleibt viel von dieser frei und das übrige wahrscheinlich nur als $H_2SO_4 . H_2O$ verbunden. Diese Hydrate sind etwas unbeständig in der Essigsäure, wenn ihre Lösungen sehr verdünnt sind und der anwesende Wasser-Überschuss nicht sehr gross ist. Sie können unter diesen Umständen als durch Essigsäure in Schwefelsäure und Wasser dissociiert angesehen werden.

Die Alkohol-Hydrate, die sich Mendelejeff aus den spezifischen Gewichten der wässerigen Alkohol-Lösungen zu ergeben schienen, finden ihrerseits durch die im Verlaufe der gegenwärtigen Untersuchung gewonnenen Resultate keine Bestätigung.

Zum Schluss sage ich Herrn Dr. Svante Arrhenius, in dessen wohlausgestattetem Laboratorium in Stockholm die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die von ihm erhaltenen sehr wertvollen Anregungen aufrichtigen Dank.

Stockholm, Physik. Institut, September 1893.

Über die kinetische Bedeutung der Dissipationsfunktion.

Von

Ladislaus Natanson.[1])

1. Wir wollen mit Maxwell (On the Dynamical Theory of Gases, 1866) ein Medium betrachten, welches aus Molekülen in Bewegung besteht. Es seien mit ξ, η, ζ die drei Komponenten der molekularen Geschwindigkeit eines Moleküls bezeichnet; und u, v, w mögen die drei Komponenten der mittleren (molaren) Geschwindigkeit eines Volumelementes $dx dy dz$ heissen; in demselben sollen $n dx dy dz$ Moleküle enthalten sein. Es bedeute m die Masse eines Moleküls, $\varrho = mn$ die Dichtigkeit des Mediums; der Ausdruck

$$\tfrac{1}{2} m \left\{(u + \xi)^2 + (v + \eta)^2 + (w + \zeta)^2\right\}$$

wird alsdann die kinetische Energie eines Moleküls vorstellen. Die totale Energie einer gewissen Menge des Körpers wird aus zwei Teilen zusammengesetzt sein. Schreiben wir den Mittelwert von ξ in einem Elemente als $\overline{\xi}$ u. s. w., so ist

$$\overline{\xi} = 0; \qquad \overline{\eta} = 0; \qquad \overline{\zeta} = 0.$$

Daher setzt sich die Energie des Mediums aus den folgenden Partialenergien zusammen: 1. aus der Energie der sichtbaren Bewegung

$$K = \tfrac{1}{2} \iiint \varrho \, (u^2 + v^2 + w^2) \, dx dy dz; \tag{1}$$

diese Energie ist diejenige, welche in der Hydrodynamik berücksichtigt wird; 2. aus der molekularen oder Wärme-Energie

$$E = \tfrac{1}{2} \iiint \varrho \, (\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) \, dx dy dz. \tag{2}$$

Wir denken uns das Medium in einem Volumen V enthalten und erstrecken darauf die angedeuteten Integrationen.

In einem derartigen Medium findet man, am Orte (x, y, z), die drei Normalkomponenten des Druckes

[1]) Übersetzt aus dem Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Décembre 1893.

$$p_{xx} = \varrho\overline{\xi^2}, \qquad p_{yy} = \varrho\overline{\eta^2}, \qquad p_{zz} = \varrho\overline{\zeta^2},$$

sowie die sechs Tangentialkomponenten

$$p_{yz} = p_{zy} = \varrho\overline{\eta\zeta}; \quad p_{zx} = p_{xz} = \varrho\overline{\zeta\xi}; \quad p_{xy} = p_{yx} = \varrho\overline{\xi\eta}.$$

Die Änderungen, die eine Grösse Q erfährt, falls sie eine Funktion der Komponenten der wirklichen Geschwindigkeiten der Moleküle bildet, d. h. eine Funktion der $u + \xi$, $v + \eta$, $w + \zeta$, sind durch folgende Fundamentalgleichung gegeben:

$$\varrho\frac{d\overline{Q}}{dt} + \frac{\partial}{\partial x}(\overline{\xi Q}\varrho) + \frac{\partial}{\partial y}(\overline{\eta Q}\varrho) + \frac{\partial}{\partial z}(\overline{\zeta Q}\varrho) =$$

$$= \varrho\left(\frac{\delta \overline{Q}}{\delta t} + X\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} + Y\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} + Z\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right). \tag{3}$$

Hierin ist mit d/dt die totale Variation von $\overline{Q}$ bezeichnet, während sich $\delta/\delta t$ auf solche Änderungen bezieht, die durch Zusammenstösse der Moleküle untereinander verursacht werden. Die drei letzten Glieder auf der linken Seite stellen den Einfluss der Konvektion vor, während die drei auf der rechten befindlichen und mit X, Y, Z behafteten Glieder der Einwirkung äusserer Kräfte Rechnung tragen sollen, indem vorausgesetzt wird, dass von diesen Kräften am Orte (x, y, z) eine Beschleunigung (X, Y, Z) hervorgebracht wird.

Ferner hat man die Kontinuitätsgleichung, sowie die Gleichungen:

$$\varrho\frac{du}{dt} + \frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi^2}) + \frac{\partial}{\partial y}(\varrho\overline{\eta\xi}) + \frac{\partial}{\partial z}(\varrho\overline{\zeta\xi}) = \varrho X \text{ u. s. w.,} \tag{4}$$

welche man aus der Fundamentalgleichung ableiten kann, indem man setzt $Q = u + \xi$ u. s. w. Zu bemerken ist, dass alle diese Gleichungen keine Annahmen über die Natur der Moleküle enthalten, noch von irgend welchen Hypothesen abhängig sind inbetreff der von den Molekülen aufeinander geübten Einwirkung. Es ist dies ein wichtiger Umstand, auf den Gewicht zu legen ist. Man findet in der kinetischen Theorie eine Zahl derartiger Theoreme, die man **kinematische Theoreme** nennen könnte; sie schliessen sich der Hydrodynamik an und bieten eine gewisse Ausdehnung derselben.

Geben wir dem Zeichen Q die Bedeutung

$$Q = (u + \xi)^2 + (v + \eta)^2 + (w + \zeta)^2,$$

so kommt

$$\varrho \frac{d}{dt}\left(u^2 + v^2 + w^2 + \overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}\right) +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial x}\left(2u\varrho\overline{\xi^2} + 2v\varrho\overline{\xi\eta} + 2w\varrho\overline{\xi\zeta} + \varrho\overline{\xi^3} + \varrho\overline{\xi\eta^2} + \varrho\overline{\xi\zeta^2}\right) +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial y}\left(2u\varrho\overline{\eta\xi} + 2v\varrho\overline{\eta^2} + 2w\varrho\overline{\eta\zeta} + \varrho\overline{\eta\xi^2} + \varrho\overline{\eta^3} + \varrho\overline{\eta\zeta^2}\right) +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial z}\left(2u\varrho\overline{\zeta\xi} + 2v\varrho\overline{\zeta\eta} + 2w\varrho\overline{\zeta^2} + \varrho\overline{\zeta\xi^2} + \varrho\overline{\zeta\eta^2} + \varrho\overline{\zeta^3}\right) =$$

$$= 2\varrho\,(uX + vY + wZ) + \varrho\,\frac{\delta}{\delta t}\left(u^2 + v^2 + w^2 + \overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}\right).$$

Indessen ergiebt sich aus den Gleichungen (4) Folgendes:

$$\varrho \frac{d}{dt}\left(u^2 + v^2 + w^2\right) + \tag{5}$$

$$+ 2u\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi^2}) + 2v\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi\eta}) + 2w\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi\zeta}) +$$

$$+ 2u\frac{\partial}{\partial y}(\varrho\overline{\eta\xi}) + 2v\frac{\partial}{\partial y}(\varrho\overline{\eta^2}) + 2w\frac{\partial}{\partial y}(\varrho\overline{\eta\zeta}) +$$

$$+ 2u\frac{\partial}{\partial z}(\varrho\overline{\zeta\xi}) + 2v\frac{\partial}{\partial z}(\varrho\overline{\zeta\eta}) + 2w\frac{\partial}{\partial z}(\varrho\overline{\zeta^2}) = 2\varrho\,(uX + vY + wZ);$$

daher hat man:

$$\tfrac{1}{2}\varrho\frac{d}{dt}\left(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}\right) + \varrho\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x} + \varrho\overline{\eta^2}\frac{\partial v}{\partial y} + \varrho\overline{\zeta^2}\frac{\partial w}{\partial z} + \tag{6}$$

$$+ \varrho\overline{\eta\zeta}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) + \varrho\overline{\zeta\xi}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) + \varrho\overline{\xi\eta}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) +$$

$$+ \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\varrho\overline{\xi^3} + \varrho\overline{\xi\eta^2} + \varrho\overline{\xi\zeta^2}\right) + \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial y}\left(\varrho\overline{\eta\xi^2} + \varrho\overline{\eta^3} + \varrho\overline{\eta\zeta^2}\right) +$$

$$+ \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial z}\left(\varrho\overline{\zeta\xi^2} + \varrho\overline{\zeta\eta^2} + \varrho\overline{\zeta^3}\right) = \tfrac{1}{2}\varrho\frac{\delta}{\delta t}\left(u^2 + v^2 + w^2 + \overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}\right).$$

2. Diese Gleichung ist sowohl auf den Fall anwendbar, dass sich die Moleküle wie materielle Punkte verhalten, wie auf den allgemeineren Fall zusammengesetzter Moleküle, die ausser der Energie der fortschreitenden Bewegung noch eine gewisse innere Energie mh haben können. Zunächst wollen wir annehmen, dass diese Energie mh vernachlässigt werden könne. In dieser Voraussetzung wollen wir die Gleichung (6)

folgendermassen behandeln. Wir vernachlässigen die Glieder, die sich auf Wärmeleitung beziehen, und setzen der Kürze wegen

$$\frac{\partial u}{\partial x} = a; \qquad \frac{\partial v}{\partial y} = b; \qquad \frac{\partial w}{\partial z} = c;$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = A; \quad \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} = B; \quad \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = C,$$

$$a + b + c = \Theta.$$

Ferner addieren wir, auf der linken Seite, den Ausdruck hinzu:

$$\tfrac{1}{2}(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})\frac{d\varrho}{dt} + \tfrac{1}{2}\varrho(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})\Theta,$$

welcher gleich Null ist; dann entwickeln wir $d\left\{\frac{1}{2}\varrho(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})\right\}/dt$, wie folgt:

$$= \frac{\partial}{\partial t}\left\{\tfrac{1}{2}\varrho(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})\right\} + \left(u\frac{\partial}{\partial x} + v\frac{\partial}{\partial y} + w\frac{\partial}{\partial z}\right)\left\{\tfrac{1}{2}\varrho(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})\right\}$$

und integrieren die entstehende Gleichung in Bezug auf $dx\,dy\,dz$, indem wir die Integration auf das gesamte, vom Körper eingenommene Volumen erstrecken. Da die innere Energie der Moleküle als verschwindend (oder als konstant) angesehen wird, so kommt

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \tfrac{1}{2}\iint \varrho(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})(lu + mv + nw)\,dS +$$

$$+ \iiint \left\{\varrho\overline{\xi^2}a + \varrho\overline{\eta^2}b + \varrho\overline{\zeta^2}c + \varrho\overline{\eta\zeta}A + \varrho\overline{\zeta\xi}B + \varrho\overline{\xi\eta}C\right\}dx\,dy\,dz = 0,$$

wo mit l, m, n die Richtungskosinusse der Normalen bezeichnet sind für ein Element dS der Oberfläche S, von welcher das Volumen V begrenzt ist. Kann das Medium jene Oberfläche nicht überschreiten, so verschwindet das zweite Glied der linken Seite. Dies wollen wir voraussetzen und nehmen dann mit Gleichung (5) dieselbe Umformung vor, wie diejenige, die eben angegeben worden ist; wir finden

$$\frac{\partial K}{\partial t} - \iiint \left\{\varrho\overline{\xi^2}a + \varrho\overline{\eta^2}b + \varrho\overline{\zeta^2}c + \varrho\overline{\eta\zeta}A + \varrho\overline{\zeta\xi}B + \varrho\overline{\xi\eta}C\right\}dx\,dy\,dz$$

$$= \iiint \varrho(uX + vY + wZ)\,dx\,dy\,dz.$$

Daraus folgt:

$$\frac{\partial K}{\partial t} = -\frac{\partial E}{\partial t} + \iiint \varrho(uX + vY + wZ)\,dx\,dy\,dz. \qquad (7)$$

Mithin ändert sich die molare Energie K zunächst durch die Wirkung äusserer Kräfte; der übrige Teil ihrer Änderung (den wir $\partial' K/\partial t$ schrei-

ben werden) entsteht dadurch, dass die molekulare Energie E und die molare K ineinander transformierbar sind.

Untersuchen wir den gemeinschaftlichen Wert von $\partial E / \partial t$ und $-\partial' K / \partial t$, nämlich

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -\frac{\partial' K}{\partial t} = \tag{8}$$

$$= -\iiint \{\overline{\varrho\xi^2}a + \overline{\varrho\eta^2}b + \overline{\varrho\zeta^2}c + \overline{\varrho\eta\zeta}A + \overline{\varrho\zeta\xi}B + \overline{\varrho\xi\eta}C\}\, dx\, dy\, dz.$$

Schreiben wir die Gleichungen

$$3p = \overline{\varrho\xi^2} + \overline{\varrho\eta^2} + \overline{\varrho\zeta^2};$$

$$F = (p - \overline{\varrho\xi^2})\,a + (p - \overline{\varrho\eta^2})\,b + (p - \overline{\varrho\zeta^2})\,c - \overline{\varrho\eta\zeta}A - \overline{\varrho\zeta\xi}B - \overline{\varrho\xi\eta}C$$

$$= -\overline{\varrho\xi^2}(a - \tfrac{1}{3}\theta) - \overline{\varrho\eta^2}(b - \tfrac{1}{3}\theta) - \overline{\varrho\zeta^2}(c - \tfrac{1}{3}\theta) - \overline{\varrho\eta\zeta}A - \overline{\varrho\zeta\xi}B - \overline{\varrho\xi\eta}C$$

$$= (p - \overline{\varrho\xi^2})(a - \tfrac{1}{3}\theta) + (p - \overline{\varrho\eta^2})(b - \tfrac{1}{3}\theta) + (p - \overline{\varrho\zeta^2})(c - \tfrac{1}{3}\theta) -$$

$$- \overline{\varrho\eta\zeta}A - \overline{\varrho\zeta\xi}B - \overline{\varrho\xi\eta}C$$

als Definition der Zeichen p und F; dann ist

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -\frac{\partial' K}{\partial t} = \iiint (F - p\theta)\, dx\, dy\, dz. \tag{9}$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass die Molekularenergie E zweierlei Änderungen erfahren kann: erstens, wie gewöhnlich, durch die Arbeit des mittleren Druckes; aber zweitens wird eine Quantität F der Molekularenergie pro Zeit- und Volumeneinheit erzeugt, und zwar infolge der im Normalzustande des Körpers eingetretenen Störung, d. h. infolge der zwischen den Normalkomponenten des Druckes obwaltenden Unterschiede sowie des Bestehens der Tangentialkomponenten.

Wenn die Störung nicht sehr stark ist, so leitet man aus der Fundamentalgleichung, indem man setzt

$$\varrho = (u + \xi)^2; \qquad \varrho = (v + \eta)(w + \zeta),$$

die folgenden Beziehungen ab:

$$\frac{\delta}{\delta t}(p - \overline{\varrho\xi^2}) = -2p(a - \tfrac{1}{3}\theta); \quad \frac{\delta}{\delta t}(\overline{\varrho\eta\zeta}) = pA.$$

In ähnlicher Weise lassen sich die ferneren Gleichungen gewinnen, die sich auf die $\delta/\delta t$-Änderungen von $p - \overline{\varrho\eta^2}$, von $p - \overline{\varrho\zeta^2}$, von $\overline{\varrho\zeta\xi}$ und $\overline{\varrho\xi\eta}$ beziehen. Man erhält aus denselben:

$$F = -\frac{1}{4p}\frac{\delta}{\delta t}\{(p - \overline{\varrho\xi^2})^2 + (p - \overline{\varrho\eta^2})^2 +$$

$$+ (p - \overline{\varrho\zeta^2})^2 + 2(\overline{\varrho\eta\zeta})^2 + 2(\overline{\varrho\zeta\xi})^2 + 2(\overline{\varrho\xi\eta})^2\}.$$

Daraus ist ersichtlich, dass die Richtung der durch F bestimmten Energieumwandlung von den Gesetzen der Zusammenstösse abhängig ist. Sind die Zusammenstösse von solcher Beschaffenheit, dass sie jede durch äussere Wirkung hervorgebrachte Störung auszugleichen streben, dann nehmen die Glieder $(p - \varrho\xi^2)^2$ u. s. w., sowie $(\varrho\eta\zeta)^2$ u. s. w. infolge der Zusammenstösse jedenfalls ab, mithin muss F immer positiv sein, d. h. die Energie der sichtbaren Bewegung verwandelt sich in Molekularenergie; im entgegengesetzten Sinne kann der Vorgang nicht stattfinden. Hätten die Zusammenstösse die Fähigkeit die Unterschiede zwischen den Normalkomponenten des Druckes zu steigern und die Tangentialkomponenten (in absoluter Grösse) zu vergrössern, so wäre F stets negativ, d. h. Molekularenergie würde sich in Molarenergie verwandeln. Wir wissen, dass nur der erste Fall der Wirklichkeit entspricht, was sich im Phänomene der inneren Reibung bekundet. Doch sehen wir, dass ohne Annahmen über die Natur der Zusammenstösse die Notwendigkeit des ersten Falles und die Unmöglichkeit des zweiten nicht bewiesen werden kann. Die kinematische Methode hat uns sozusagen den Weg gezeigt, den die Energieumwandlung befolgt, ist jedoch ausser stande, die Richtung derselben zu bestimmen. Man gelangt zur endgültigen Lösung des Problems, wenn man die Gleichungen beachtet:

$$\begin{aligned} p - \varrho\xi^2 &= 2\mu(a - \tfrac{1}{3}\theta) & \varrho\eta\zeta &= -\mu A \\ p - \varrho\eta^2 &= 2\mu(b - \tfrac{1}{3}\theta) & \varrho\zeta\xi &= -\mu B \\ p - \varrho\zeta^2 &= 2\mu(c - \tfrac{1}{3}\theta) & \varrho\xi\eta &= -\mu C; \end{aligned}$$

hierin bedeutet μ eine Konstante, den Koëffizienten der inneren Reibung. Zu diesen Gleichungen kann man aus der bekannten Maxwellschen Hypothese über die Natur der Zusammenstösse gelangen; übrigens sind sie mit denjenigen identisch, die in der gewöhnlichen Theorie der inneren Reibung nach Poisson und Sir G. G. Stokes aufgestellt werden. Dann ist:

$$\begin{aligned} F = \frac{1}{\mu}\Big\{&\tfrac{1}{2}(p - \varrho\xi^2)^2 + \\ &+ \tfrac{1}{2}(p - \varrho\eta^2)^2 + \tfrac{1}{2}(p - \varrho\zeta^2)^2 + (\varrho\eta\zeta)^2 + (\varrho\zeta\xi)^2 + (\varrho\xi\eta)^2\Big\}; \\ = \mu\Big\{&2(a - \tfrac{1}{3}\theta)^2 + 2(b - \tfrac{1}{3}\theta)^2 + 2(c - \tfrac{1}{3}\theta)^2 + A^2 + B^2 + C^2\Big\}; \\ = \frac{1}{\mu}\Big\{&\tfrac{1}{6}(\varrho\eta^2 - \varrho\zeta^2)^2 + \tfrac{1}{6}(\varrho\zeta^2 - \varrho\xi^2)^2 + \tfrac{1}{6}(\varrho\xi^2 - \varrho\eta^2)^2 + (\varrho\eta\zeta)^2 + \\ &+ (\varrho\zeta\xi)^2 + (\varrho\xi\eta)^2\Big\}; \\ = \mu\Big\{&\tfrac{2}{3}(b - c)^2 + \tfrac{2}{3}(c - a)^2 + \tfrac{2}{3}(a - b)^2 + A^2 + B^2 + C^2\Big\}, \end{aligned}$$

mithin kann F niemals negative Werte annehmen, welche Werte die a, b, c, A, B, C auch haben mögen. Man hat noch

$$F = \mu(2a^2 + 2b^2 + 2c^2 - \tfrac{2}{3}\theta^2 + A^2 + B^2 + C^2);$$

in dieser Gestalt ist die Funktion F eingeführt worden von Lord Rayleigh, welcher ihr den Namen „Dissipationsfunktion“ gegeben hat. In der That ändert sich, wie man sieht, das Zeichen von $p\theta$, falls sich das Zeichen von a, b, c, A, B, C ändert; doch F ändert dann sein Zeichen nicht. Daher muss das Glied $p\theta$ einem umkehrbaren, dasjenige F einem nicht umkehrbaren Vorgange entsprechen. Nicht umkehrbar ist also die Umwandlung der Energie der sichtbaren Bewegung in Molekularenergie, d. h. in Wärme; sie findet statt, wie auch die Störung, die wir im Zustande des Körpers hervorgebracht haben, beschaffen sein mag. Man findet hierin ein Beispiel eines dynamischen Systems, das jenen Vorgang der Dissipation der Energie aufzuweisen hat, welcher, wie die Thermodynamik lehrt, ein ganz allgemeiner ist und sich in der Welt fortwährend abspielt.

3. Wir haben oben angenommen, dass sich der Mittelwert von

$$\tfrac{1}{2}\varrho(u^2 + v^2 + w^2 + \overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})$$

durch Zusammenstösse nicht ändern könne; das ist der Fall, wenn die innere Energie der Moleküle nicht in Betracht zu ziehen ist. Schreiben wir indessen jedem Molekül mit der Masse m eine Menge mh innerer Energie zu, so hat man

$$\frac{\delta}{\delta t}\left\{\tfrac{1}{2}\varrho(u^2 + v^2 + w^2 + \overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) + \varrho\overline{h}\right\} = 0;$$

die rechte Seite der Gleichung (6) lässt sich daher auf $-\varrho\,\delta\overline{h}/\delta t$ reduzieren. Nun ist der Mittelwert von h von dem Einflusse äusserer Kräfte unabhängig und durch Konvektion kann er ebenfalls nicht geändert werden, da die Grösse h für irgend ein Molekül von den demselben zukommenden ξ, η, ζ-Werten unabhängig sein muss. Daraus folgt, dass $d\overline{h}/dt$ und $\delta\overline{h}/\delta t$ nicht voneinander verschieden sein können. Demgemäss ist

$$\tfrac{1}{2}\varrho\frac{d}{dt}(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) + \varrho\frac{d\overline{h}}{dt} + \varrho\overline{\xi^2}a + \varrho\overline{\eta^2}b + \varrho\overline{\zeta^2}c + \tag{10}$$

$$+ \varrho\overline{\eta\zeta}A + \varrho\overline{\zeta\xi}B + \varrho\overline{\xi\eta}C + \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}(\varrho\overline{\xi^3} + \varrho\overline{\xi\eta^2} + \varrho\overline{\xi\zeta^2}) +$$

$$+ \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial y}(\varrho\overline{\eta\xi^2} + \varrho\overline{\eta^3} + \varrho\overline{\eta\zeta^2}) + \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial z}(\varrho\overline{\zeta\xi^2} + \varrho\overline{\zeta\eta^2} + \varrho\overline{\zeta^3}) = 0.$$

Setzen wir, wie Maxwell es thut,

$$\overline{\varrho h} = \tfrac{1}{2}(\beta - 1)\,\varrho\,(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}),$$

so vereinigen sich die zwei ersten Glieder auf der linken Seite zu

$$\tfrac{1}{2}\,\varrho\,\frac{d}{dt}\,\beta\,(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2});$$

hierin bedeutet β einen konstanten Faktor. Alsdann unterscheidet sich Gleichung (10) von der Gleichung (94) in der Maxwellschen Abhandlung dadurch, dass in letzterer die auf Wärmeleitung bezüglichen Glieder mit β multipliziert sind und der Faktor $\frac{1}{2}$ weggelassen ist. Indessen stellen diese Glieder nur sekundäre Störungen vor und werden gewöhnlich vernachlässigt bei der Anwendung der Gleichung.

Gegen den von Maxwell gegebenen Beweis der Gleichung (94) ist von Herrn Poincaré ein wohlbegründeter Einwand erhoben worden (Compt. rend. **116**, 1017). Indessen würde derselbe die hier gegebene Ableitung nicht mehr treffen.

In einer ersten Notiz hat Herr Poincaré ein Gesetz für die adiabatische Ausdehnung der Gase abgeleitet, das nur für den Fall einatomiger Moleküle richtig sein könnte, und auch in der That für Quecksilberdampf mit der Erfahrung übereinstimmt. In einer zweiten Notiz (ibid. 1165) hat Herr Poincaré die innere Energie der Moleküle in Betracht gezogen und zwar in einer Weise, die im Grunde mit derjenigen übereinstimmt, welche am Anfange dieses Paragraphen angewandt worden ist.

Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an „festen Lösungen".

Von

F. W. Küster.

1. Mitteilung:

Das Gleichgewicht zwischen Wasser, Kautschuk und Äther.

(Mit 1 Textfigur.)

In seiner Arbeit „Über feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmungen an festen Körpern"[1]) konnte van't Hoff zwar eine ganze Reihe von mehr oder minder bekannten Erscheinungen anführen, welche auf weitgehende Analogien zwischen den von ihm als „feste Lösungen" bezeichneten Gemischen und den flüssigen Lösungen hindeuteten, jedoch lag bislang nur eine einzige exakte Messung vor, welche eine teilweise experimentelle Bestätigung der theoretischen Spekulationen geliefert hatte. Es war dies die Bestimmung des Druckes, welchen Wasserstoff über mit Wasserstoff beladenem Palladium — oder, richtiger gesagt, über mit Wasserstoff beladenem Palladiumwasserstoff ausübt[2]). Obwohl die Entstehung letzterer Verbindung das Resultat der Untersuchung weniger durchsichtig erscheinen lässt, konnte van't Hoff doch zeigen, dass für die fragliche Lösung das Henrysche Gesetz annäherungsweise gültig ist, dass also der Wasserstoff als Gas und gelöst in Palladiumwasserstoff unter den eingehaltenen Bedingungen zum wenigsten ganz vorwiegend aus Molekülen der gleichen Grössenordnung besteht.

Da nun voraussichtlich von dem weiteren Studium der „festen Lösungen" einige Förderung unseres bisher so lückenhaften Wissens über den Molekularzustand fester Körper zu erwarten ist, versuchte ich weiteres experimentelle Material zum Ausbau des Kapitels herbeizuschaffen. Zunächst ging ich an die Bearbeitung der Frage: Mit welchem Molekulargewicht lösen sich Verbindungen in festen Körpern? — und

---

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 322—339. 1890.

[2]) Compt rend. 1874, 686.

zwar sollte die Antwort auf diese Frage dadurch erhalten werden, dass ich das Verhältnis studierte, nach welchem sich irgend eine Verbindung verteilt zwischen zwei Lösungsmitteln, welche sich gegenseitig wenig oder nicht lösen, und deren eines fest, das andere aber flüssig ist.

Es handelte sich nun darum, zur Untersuchung geeignete Systeme zu finden[1]). Was das feste Lösungsmittel anbetrifft, so verfiel ich zunächst auf Kautschuk, dessen bedeutendes Absorptionsvermögen für Dämpfe von Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und dergl. ja bekannt ist. Als flüssiges Lösungsmittel wählte ich Wasser, als zu lösende Substanz Äther, als Mittel, die Verteilung des Äthers zwischen den beiden konkurrierenden Lösungsmitteln zu bestimmen, den Erstarrungspunkt der wässerigen Lösung.

Was die benutzten Materialien anbelangt, so wurde als Wasser das gewöhnliche, destillierte angewandt, und zwar für alle Versuche das nämliche aus einer grossen, schon lange für destilliertes Wasser benutzten und sorgfältigst gereinigten Standflasche. Es mag hier bemerkt werden, dass das Wasser Monate lang seinen Erstarrungspunkt bis auf Milligrade genau beibehielt, dass also keine merkliche Menge von Glassubstanz in Lösung ging.

Den Kautschuk erhielt ich aus einer Fabrik für Kautschukwaren als „gereinigte Kautschukmasse“, noch frei von allen Zusätzen. Die bräunliche Substanz bildete grosse, vielfach durchlöcherte Tafeln von etwa 0,1 bis 0,2 cm Dicke, die augenscheinlich durch Zusammenbacken von Tröpfchen entstanden waren. Diese Masse wurde mit oft erneuerten Mengen destillierten Wassers erschöpfend ausgezogen — etwa fünf Tage lang — wodurch sie hellgrau, fast weiss wurde; aber vorübergehend, denn beim Trocknen an der Luft trat die bräunliche Farbe, wohl infolge von Oxydation, sehr rasch wieder auf, verschwand aber durch Wasser vollständig wieder. Die ersten wässerigen Auszüge des Kautschuks waren bräunlich gefärbt und von neutraler Reaktion, weder Salzsäure noch Schwefelsäure war in ihnen nachweisbar und beim Verdampfen auf dem Wasserbade hinterblieb eine sehr geringfügige braune Schmiere, die keine feuerfesten Aschebestandteile hinterliess. Die späteren Auszüge waren farblos und gaben beim Verdampfen keinen nennenswerten Rückstand mehr.

[1]) Den Fall, wo das feste Lösungsmittel und die darin gelöste Substanz ein isomorphes Gemisch bilden, glaubte ich von vornherein ausschliessen zu müssen, da Gemische vollkommen isomorpher Verbindungen meiner Ansicht nach überhaupt nicht den Lösungen zuzurechnen sind. Ich bin übrigens damit beschäftigt, derartige Fälle zu studieren.

Der zur Anwendung gelangte Äther war reinste, über Natrium destillierte Handelsware.

Apparat und Methode.

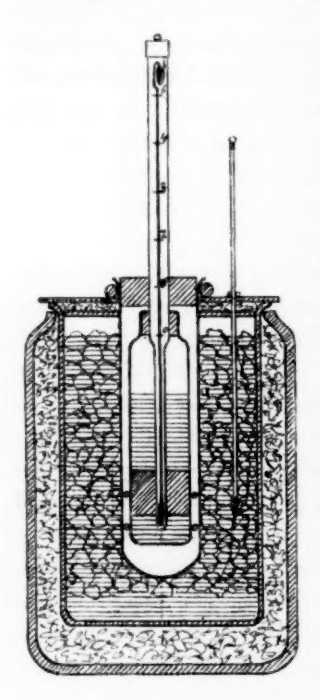
Die experimentelle Bearbeitung der Frage lässt sich auf zweierlei Weise in Angriff nehmen. Einmal kann man die gemessenen Mengen Wasser, Äther und Kautschuk nacheinander in zweckmässiger Reihenfolge in das Gefriergefäss bringen und den Erstarrungspunkt der wässerigen Lösung bestimmen, nachdem sich das Gleichgewicht hergestellt hat, oder aber, man kann erst dann die wässerige Lösung in das Gefriergefäss überführen, nachdem das Gleichgewicht in einem anderen Gefäss erreicht worden ist.

Jedes dieser Verfahren hat seine Vorzüge, aber auch seine Nachteile. Das erstgenannte gestattet bei jedem einzelnen Versuch sowohl den Erstarrungspunkt des Wassers für sich allein, als auch namentlich nach dem Zusatz des Äthers und vor Zugabe des Kautschuks zu bestimmen, schafft also sehr zuverlässige Grundlagen, die sonst aus Hilfsversuchen abgeleitet werden müssten. Auch ist ein Verlust an Äther durch Verdampfen leicht fast gänzlich zu vermeiden. Ein grosser Nachteil dieses Verfahrens ist nun aber einmal der, dass die Erstarrungstemperatur im allgemeinen eine andere sein wird, als diejenige, bei welcher sich das Gleichgewicht des Systems hergestellt hatte — und das fällt sehr schwer ins Gewicht, da das Teilungsverhältnis unter Umständen viel mehr von der Temperatur abhängig ist, als man sonst wohl anzunehmen pflegt; näheres hierüber findet sich weiter unten. Der Umstand, dass ich anfangs den Einfluss der Temperatur auf den Verteilungskoëffizienten unterschätzte, hat mich übrigens Wochen vergeblicher Arbeit und Mühe gekostet. Ein weiterer Übelstand dieses Verfahrens ist der, dass die Arbeit mit nur einem Apparat nur äusserst langsam fördert, da sich das Gleichgewicht unter Umständen, wenn z. B. Paraffin das feste Lösungsmittel ist, oft erst nach Tagen herstellt; bei Kautschuk allerdings erfolgt im Gegensatz hierzu der Austausch erstaunlich schnell, wie aus einem der „Vorversuche“ zu ersehen ist.

Die zweite Methode bietet nun zwar den Vorteil, dass eine Verschiebung des bei einer bestimmten Temperatur einmal eingetretenen Gleichgewichts während der Bestimmung des Erstarrungspunktes nicht mehr eintreten kann, auch kann man eine beliebige Anzahl verschieden konzentrierter Lösungen zu gleicher Zeit ansetzen, jedoch sind Konzentrationsänderungen durch Verdampfen von Äther beim Überführen in

das Gefriergefäss nicht zu vermeiden, wenn auch nicht eben bedeutend. Wie aus dem Folgenden zu ersehen, wurden beide Methoden benutzt.

Die Gefrierpunktsbestimmung des ätherhaltigen Wassers konnte, wenigstens beim Arbeiten nach der ersten Methode, nicht wohl mit Hilfe des bewährten Beckmannschen Gefrierapparates[1]) vorgenommen werden; denn die oft mehrtägige Dauer einer Einzelbestimmung macht unbedingt ein hermetisch geschlossenes Gefriergefäss erforderlich.



Der von mir benutzte Gefrierapparat, welcher eine ausserordentlich genaue Bestimmung der Erstarrungstemperaturen auch bei Anwendung kleinerer Flüssigkeitsmengen — zwischen 30 und 40 ccm — gestattet, findet sich beistehend abgebildet. Das zur Aufnahme der wässerigen Lösung bestimmte eigentliche Gefriergefäss, von Gestalt und Grösse der für Kaliumhydroxyd gebräuchlichen cylindrischen Flaschen mit weitem Halse, war sorgfältigst gereinigt, zum Schluss mit strömendem Wasserdampf[2]). Mit Hilfe eines tadellosen, erschöpfend mit Wasser extrahierten Korkes war ein Beckmannsches Thermometer luftdicht eingesetzt, das noch Milligrade mit Sicherheit abzulesen gestattete.

Das ganze Gefriergefäss war in der aus der Figur zu ersehenden Weise in einen cylindrischen Glasmantel von solcher Weite eingesenkt, dass zwischen beiden eine etwa 0·2 cm starke Luftschicht lagerte, in-

[1]) Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass der aus Rücksicht auf den Kostenpunkt eingeführte Ersatz des massiven Platinrührers am Beckmannschen Gefrierapparat durch einen Platinring mit Glasstiel nach meiner Erfahrung zu verwerfen ist, zumal wenn der Stiel durch eine Glasröhre geführt wird, wie vorgeschlagen ist. Man bemerkt nämlich beim Arbeiten mit einem solchen Rührer, dass die Flüssigkeiten sehr bald anfangen zu irisieren, was seinen Grund darin hat, dass sich Teilchen vom Rührerstiel, der Führungsröhre, dem Gefriergefäss und dem Thermometer losreiben, infolge wovon der Erstarrungspunkt von die Glassubstanz lösenden Flüssigkeiten, wie Wasser und Eisessig, dauernd sinkt, so dass niemals die vorzügliche Konstanz erreicht wird, wie bei Anwendung massiver, in Kork gleitender Platinrührer.

[2]) Vergl. Ostwald, physiko-chemische Messungen. S. 295.

dem einige das Gefriergefäss umgebende Schnüre die richtige Zentrierung sicherten. Der Luftmantel hing mit Hilfe eines ihn oben umspannenden, starken Kautschukringes in dem doppelten Holzdeckel des die Kältemischung — Wasser, Eis und Kochsalz — enthaltenden grossen Porzellanbecherglases, das seinerseits wieder in einen sehr grossen, oben eingezogenen Porzellantopf hineinhing. Der mehrere Zentimeter weite Zwischenraum zwischen den beiden Porzellangefässen war dicht mit Baumwolle ausgestopft, ebenso der Zwischenraum des doppelten Holzdeckels. Die so erreichte gute Isolierung bewirkte, dass sich die Temperatur einer am Morgen angesetzten Kältemischung im Laufe des Tages kaum merklich steigerte, so dass nur ausnahmsweise ein nachträglicher Zusatz von Kochsalz nötig wurde.

Bei der Bestimmung jeder einzelnen Erstarrungstemperatur verfuhr ich ganz streng nach folgendem Schema: Die Kältemischung wurde 3° unter dem zu erwartenden Gefrierpunkt gehalten. War nach dem Einstellen des Gefriergefässes in die Kältemischung Krystallisation eingetreten, was beim erstenmale meist erst nach recht bedeutender Unterkühlung erfolgte, so wurde das Gefriergefäss aus der Kältemischung herausgenommen und bei Zimmertemperatur so lange in wirbelnder Bewegung gehalten — durch Quirlen des Thermometers zwischen den Händen, wobei die Übertragung der Bewegung auf das Wasser durch ein im unteren Teile des Gefriergefässes eingeklemmtes Platinblech verstärkt wurde — bis das Eis fast vollends vergangen war und das Thermometer etwa 0·1° über dem Gefrierpunkte stand. Jetzt wurde das Quirlen in der Kältemischung fortgesetzt, bis das Thermometer wieder bis 5 Zentigrade über dem Gefrierpunkt gefallen war, worauf der Apparat 60 Sekunden lang still stehen blieb. Nach Ablauf dieser Zeit wurde dauernd heftig gewirbelt, nach 20 Sekunden zum erstenmal und von 10 zu 10 weiteren Sekunden die Temperatur abgelesen, bis das Quecksilber während 3 aufeinander folgender Ablesungen nicht mehr gestiegen war.

Man erhält so, bei strenger Befolgung der angegebenen Regeln und bei Nichtberücksichtigung aller der Fälle, wo eine stärkere Unterkühlung wegen vollständigen Zergehens der letzten Eiskeime eintritt, ausserordentlich zuverlässige Zahlen, die bei oftmaliger Wiederholung desselben Versuches, selbst nach Stunden, ja nach tagelanger Unterbrechung, meist gar nicht oder doch nur um einen, selten um zwei Milligrade voneinander abweichen. Grössere Differenzen kommen bei einiger Umsicht und Übung überhaupt nicht vor.

Durchaus zu verwerfen ist nach meiner Erfahrung ein ununter-

brochenes Rühren nach dem Einsetzen des Apparates in die Kältemischung, also der Versuch, Unterkühlung möglichst vollständig zu vermeiden; man beobachtete dann leicht recht schwankende Maxima. Eine gewisse, kleine, aber stets gleich grosse Unterkühlung ist vielmehr durchaus Vorbedingung für das Erhalten konstanter und scharf vergleichbarer Erstarrungstemperaturen. Den Grund hierfür kann man leicht erkennen, wenn man die Vorgänge im Gefriergefässe genau beobachtet. Rührt man nämlich nach dem Einsetzen in die Kältemischung dauernd weiter, so beginnen die in der ganzen Flüssigkeit verteilten Eiskeime von dem Moment an, wo die wahre Erstarrungstemperatur passiert wird, zu wachsen, ohne aber sich wesentlich zu vermehren, und die Temperatur wird entweder fallend, also ohne scheinbare Unterkühlung, oder aber steigend nach sehr verschieden grosser Unterkühlung und nach sehr verschieden langer Zeit konstant, die einzelnen Maxima aber sind, gerade wie die abgeschiedenen Eismengen, unter einander sehr ungleich; denn der ganze Verlauf ist stark beeinflusst von Zufälligkeiten, in erster Linie von der Zahl der beim Passieren der wahren Erstarrungstemperatur noch in der Flüssigkeit schwebenden Eiskeime, weiter auch z. B. von der Intensität des Rührens resp. Schüttelns.

Lässt man aber das Gefäss, kurz ehe die Erstarrungstemperatur erreicht wird, still stehen, so sammeln sich die letzten Eiskeime — bei gehöriger Übung eine verschwindend kleine Substanzmenge — an der Oberfläche an und die Flüssigkeit kann sich unterkühlen ohne nennenswerte weitere Eisabscheidung. Dafür, dass die Unterkühlung stets gleich gross ausfällt, was aus bekannten Gründen erforderlich ist, sorgt die Benutzung der Sekundenuhr und der konstante Wärmeunterschied gegen das Kältebad. Wird nun, nachdem die Unterkühlung genügend weit fortgeschritten ist — nach welcher Zeit dies der Fall ist, muss für jeden einzelnen Apparat ausprobiert werden — plötzlich stark gerührt, so durchsetzt sich die ganze Flüssigkeit fast momentan mit unzähligen feinen Eisflitterchen, die Krystallisation und damit die Wärmeentwickelung wird auf eine sehr kurze Zeit zusammengedrängt und dadurch eine Hauptfehlerquelle, der Wärmeabfluss nach aussen, fast zum Verschwinden gebracht. Deshalb sind die so erhaltenen Maxima sehr konstant, und, was die Hauptsache ist, sie liegen alle gleich weit unter den wahren Erstarrungstemperaturen, weil der durch die Konzentrationsänderung veranlasste Fehler stets dieselbe Grösse hat. Übrigens ist es meist weit schwerer, den Erstarrungspunkt von reinem Wasser oder von sehr verdünnten Lösungen zu bestimmen, als den von etwas

konzentrierteren, weil sich in letzteren das Eis leichter in der erforderlichen feinen Verteilung abscheidet.

Vorversuche.

Ehe die eigentliche Arbeit in Angriff genommen werden konnte, war noch eine Reihe von Vorfragen zu beantworten.

Als zu 100 ccm Wasser (etwa) 5 ccm Äther gesetzt worden waren, lag die sofort bestimmte Erstarrungstemperatur bei — 1·829°; am nächsten Tage bei — 1·829°; noch 3 Tage später bei — 1·829°. Die Gefriertemperatur einer Lösung von Äther in Wasser bleibt also 4 Tage lang absolut konstant, messbare Veränderungen — etwa Verseifung des Äthers durch Wasseraufnahme[1]) — gehen während dieser Zeit in der Lösung nicht vor sich.

Um über die Menge des Äthers Aufschluss zu erhalten, welche Kautschuk zu lösen vermag, sowie über die Zeit, welche zur Lösung resp. zur Wiederabgabe des Äthers erforderlich ist, wurden 10 g Kautschuk unter einer Glasglocke über ein Gefäss mit Äther gestellt. Nach 2 Tagen hatte derselbe unter starker Volumzunahme reichlich 12 g Äther aufgenommen, die er an freier Luft binnen 4 Stunden vollständig wieder entweichen liess. Der Kautschuk löst demnach Äther nicht nur sehr reichlich, sondern die Diffusionsgeschwindigkeit des Äthers im Kautschuk ist auch eine sehr grosse.

Um einen etwaigen Einfluss des mit Wasser erschöpfend ausgezogenen und an der Luft wieder getrockneten Kautschuks auf den Gefrierpunkt des Wassers kennen zu lernen, wurden zu 50 ccm des letzteren 20 g Kautschuk gegeben. Nach 2 Stunden — der Apparat wurde unaufhörlich durch eine Turbine in horizontaler Lage um seine Längsachse gedreht — war der Erstarrungspunkt unverändert 0°; nach einem Tage — 0·003°. Der Kautschuk drückt also den Erstarrungspunkt des lange Zeit mit ihm in Berührung stehenden Wassers — wahrscheinlich unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes — etwas herunter; jedoch ist die Depression so geringfügig, dass sie ohne Schaden vernachlässigt werden kann.

Über die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht zwischen Wasser, Kautschuk und Äther herstellt, wurden mehrere Versuche angestellt, von denen hier einer angeführt sein mag:

---

[1]) Vergl. Lieben, Ann. **165**, 136.

Erstarrungspunkt einer Lösung von (etwa) 5 ccm Äther in 50 ccm Wasser: — 1·815°;
Dazu wurden 10·188 g Kautschuk gegeben:

Erstarrungspunkt nach	40 Minuten:	— 1·435°
„ „	2 Stunden:	— 1·385°
„ „	3 „	— 1·380°
„ „	1 Tage:	— 1·380°.

Das Gleichgewicht war demnach nach 2 Stunden schon beinahe, nach 3 Stunden vollständig erreicht; bei einem anderen Versuche hatten sogar schon $1\,^1/_2$ Stunden genügt.

Der Äther wurde stets mit Hilfe besonders für den vorliegenden Zweck gefertigter Normalglashahnbüretten von Müncke eingemessen; die Büretten waren direkt in $^1/_{50}$ ccm geteilt, so dass $^1/_{100}$ ccm noch mit voller Sicherheit abgelesen werden konnten. Die Zuverlässigkeit der Abmessungen wurde vielfach mit Hilfe des Thermometers geprüft und stets durchaus befriedigend gefunden.

1. Versuchsreihe.

Gleichgewicht zwischen Wasser, Kautschuk und Äther bei der Erstarrungstemperatur der jedesmal resultierenden wässrigen Ätherlösung.

Nachdem das Gefriergefäss für jeden Versuch mit 50 ccm Wasser beschickt und dessen Gefrierpunkt festgestellt worden war, wurden 5 ccm Äther hinzugegeben und die Menge des letzteren durch jedesmalige Bestimmung der Erstarrungstemperatur der entstandenen Lösung kontrolliert. Dann wurden gewogene Mengen Kautschuk eingeführt und der Gefrierpunkt des Wassers von neuem bestimmt, nachdem sich das Gleichgewicht bei einer dem zu erwartenden Erstarrungspunkt möglichst nahe gehaltenen Temperatur hergestellt hatte. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle I.

	Kautschuk g	E	Ae_w ccm	V_w ccm	C_w ccm	Ae_k ccm	V_k ccm	C_k ccm	$\frac{C_k}{C_w}$	$\frac{\sqrt{C_k}}{C_w}$
1	17·606	— 1·265	3·41	53·41	6·38	1·59	20·62	7·71	*1·21*	*0·435*
2	10·188	— 1·380	3·72	53·72	6·92	1·28	12·29	10·41	*1·55*	*0·466*
3	5·924	— 1·510	4·07	54·07	7·52	0·93	7·33	12·69	*1·69*	*0·473*
4	2·874	— 1·660	4·47	54·47	8·21	0·53	3·57	14·85	*1.81*	*0·469*

Unter Ae_w findet sich der schliesslich im Wasser gelöste Äther, berechnet aus der Erstarrungstemperatur E unter der Annahme, dass die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung von Äther in Wasser pro-

portional dem Äthergehalt ist, und dass der Gefrierpunkt einer Lösung von 10 ccm Äther in 50 ccm Wasser, gemessen mit dem von mir dauernd benutzten Thermometer, bei — 3·712° liegt. Von der Zulässigkeit dieser Annahmen habe ich mich durch eine besondere, hier nicht angeführte Versuchsreihe, überzeugt.

V_w ist das Volum der nach Eintritt des Gleichgewichts vorhandenen wässrigen Lösung, bei dessen Berechnung von der geringfügigen Kontraktion abgesehen wurde; 200 ccm Wasser und 116·7 ccm Äther hatten mir anstatt 316·7 ccm nur 314·5 ccm Flüssigkeit ergeben.

$C_w = 100 \frac{Ae_w}{V_w}$ ist die räumliche Konzentration des Äthers in der wässrigen Lösung.

$Ae_k = 5 - Ae_w$ ist der im Kautschuk gelöste Äther.

V_k ist das Volum der Lösung von Äther im Kautschuk. Das Volumgewicht des von mir benutzten Kautschuks bestimmte ich zu 0·925; von einer etwaigen Kontraktion oder Dilatation wurde auch hier abgesehen.

$C_k = 100 \frac{Ae_k}{V_k}$, die räumliche Konzentration des im Kautschuk gelösten Äthers.

Die Werte $\frac{C_k}{C_w}$ zeigen nun, dass von einem auch nur einigermassen konstanten Verteilungsverhältnis von Äther zwischen Kautschuk und Wasser für verschiedene Konzentrationen bei Temperaturen zwischen — $1\frac{1}{4}$ und — $1\frac{2}{3}$° nicht die Rede sein kann, denn während die Konzentration des Äthers im Wasser kaum um 30% grösser wird, verdoppelt sie sich im Kautschuk.

Das starke Anwachsen des Wertes $\frac{C_k}{C_w}$ deutet vielmehr darauf hin, dass sich der Äther im Kautschuk zum Teil oder sogar vorherrschend mit grösserem Molekulargewicht auflöst, als im Wasser[1]). Da nun Äther von Wasser bis zur Sättigung mit normaler Molekulardepression aufgenommen wird, also in dieser Lösung normales Molekulargewicht besitzt, müssen im Kautschuk doppelte oder mehrfache Äthermoleküle vorhanden sein. Der in der letzten Spalte verzeichnete Wert für $\frac{\sqrt{C_k}}{C_w}$ zeigt nun in der That eine in Anbetracht der Verhältnisse ganz ausgezeichnete Konstanz, wodurch die Annahme gerechtfertigt erscheint, dass sich der Äther unter den eingehaltenen Bedingungen im Kautschuk,

---

[1]) Vergl. van't Hoff, Diese Zeitschr. 5, 337. 1890.

wenn auch nicht durchaus, so doch zum Teil, mit doppeltem Molekulargewicht löst[1]).

2. Versuchsreihe.

Gleichgewicht zwischen Wasser, Kautschuk und Äther bei Zimmertemperatur ($16^1/_2$ bis 18^0 R.).

In sorgfältigst gereinigte Flaschen kamen je 50 ccm Wasser, 10 g Kautschuk und wechselnde Mengen Äther. Nachdem die Flaschen luftdicht verschlossen 4 bis 6 Tage lang unter häufigem Umschütteln bei Sommertemperatur gestanden hatten, wurde die wässrige Flüssigkeit möglichst rasch in das Gefriergefäss überführt und hier ihre Erstarrungstemperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle II.

	Äther ccm	E	Ae_w ccm	V_w ccm	C_w	Ae_k ccm	V_k ccm	C_k	$\frac{C_k}{C_w}$	$\frac{\sqrt{C_k}}{C_w}$
1	1	— 0·233	0·63	50·63	1·24	0·37	9·62	3·85	*3·10*	*1·58*
2	2	— 0·444	1·20	51·20	2·34	0·80	10·05	7·96	*3·41*	*1·21*
3	3	— 0·601	1·62	51·62	3·14	1·38	10·63	12·98	*4·14*	*1·15*
4	4	— 0·825	2·22	52·22	4·26	1·78	11·03	16·14	*3·79*	*0·94*
5	5	— 0·991	2·67	52·67	5·07	2·33	11·58	20·12	*3·97*	*0·88*
6	6	— 1·114	3·00	53·00	5·66	3·00	12·25	24·49	*4·33*	*0·87*
7	7	— 1·262	3·40	53·40	6·37	3·60	12·85	28·82	*4·40*	*0·83*
8	8	— 1·395	3·76	53·76	6·99	4·24	13·49	31·43	*4·50*	*0·80*
9	9	— 1·483	4·00	54·00	7·40	5·00	14·25	35·09	*4·74*	*0·80*
10	10	— 1·599	4·31	54·31	7·93	5·69	14·94	38·09	*4·80*	*0·78*
11	14	— 1·876	5·05	55·05	9·18	8·95	18·20	49·18	*5·36*	*0·76*

Sehr auffällig ist zunächst die grosse Verschiedenheit der Werte $\frac{C_k}{C_w}$ in den beiden Tabellen I und II: der Teilungskoëffizient[2]), welcher z. B. zum Werte $C_w = 6·38$ gehört, ist bei $— 1^1/_4{}^0 = 1·21$, bei 21^0 aber gleich 4·40; für $C_w = 8$ ist er etwa 1·8 resp. 4·8. Bei niederer Temperatur wächst er also mit der Konzentration viel rascher, als bei höherer — eine Folge des Fortschreitens der Dissociation mit dem Steigen der Temperatur, wie wir weiter unten sehen werden.

Die Werte $C_k : C_w$ sind auch hier keineswegs konstant, die verhältnismässige Änderung mit der Konzentration ist aber doch lange nicht so gross, wie in der ersten Versuchsreihe. Dies deutet darauf hin, dass der Äther sich zwar auch hier im Kautschuk teilweise mit grösserem

[1]) Vergl. W. Nernst, Diese Zeitschr. 8, 112. 1891.

[2]) Vergl. W. Nernst, l. c. S. 111.

Molekulargewicht löst, als im Wasser, dass dies aber — namentlich bei geringeren Konzentrationen — doch nur in untergeordneter Menge geschieht.

Der Verlauf der Werte $\sqrt{C_k} : C_w$ steht hiermit in vollem Einklange; die verhältnismässige Konstanz in der zweiten Hälfte dieser Reihe zeigt übrigens, dass bei den entsprechenden Konzentrationen die Doppelmoleküle doch schon recht zahlreich werden müssen.

Wir können noch einen Schritt weiter gehen. Der Verlauf des Teilungskoëffizienten $C_k : C_w$ lässt schliessen[1]), dass dieser Koëffizient für unendliche Verdünnung etwa den Wert 2·8 annimmt. Hier müssen aber sämtliche komplexeren Äthermoleküle vollständig in solche normaler Grösse dissociiert sein, d. h. die Verteilung der normalen Moleküle des Äthers zwischen Kautschuk und Wasser ist gleich 2·8; denn komplexe Äthermoleküle kommen in Wasser ja nicht vor.

Nun muss nach den Entwicklungen Nernst's[2]) dieser Teilungskoëffizient 2·8 der normalen Äthermoleküle für alle Konzentrationen konstant bleiben, ohne Rücksicht auf die Gegenwart anderer Moleküle, also auch der komplexeren des Äthers. Hierdurch sind wir in den Stand gesetzt, aus der Grösse C_w für jede Konzentration die Grösse C'_k, d. i. die Konzentration der einfachen Äthermoleküle im Kautschuk, zu berechnen. Der Überschuss von C_k über C'_k, den wir C''_k nennen wollen, ist dann eben die Konzentration der Doppelmoleküle des Äthers im Kautschuk.

Das Resultat dieser Berechnung ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle III.

	C_w	C'_k $C_2H_{5_2}O$	C''_k $2[C_2H_{5_2}O]$	$\frac{C'_k}{\sqrt{C''_k}}$	$\frac{C'_k}{C''_k}$
1	1·24	3·47	0·38	*5·63*	9·13
2	2·34	6·54	1·42	*5·49*	4·61
3	3·14	8·78	4·20	*4·29*	2·09
4	4·26	11·92	4·22	*5·80*	2·82
5	5·07	14·19	5·93	*5·83*	2·39
6	5·66	15·85	8·64	*5·39*	1·83
7	6·37	17·83	10·99	*5·38*	1·62
8	6·99	19·57	11·86	*5·68*	1·65
9	7·40	20·72	14·37	*5·46*	1·44
10	7·93	22·21	15·88	*5·57*	1·40
11	9·18	25·71	23·47	*5·31*	1·10

[1]) Dieser Koëffizient ist in der 3. Reihe sicher durch einen Fehler entstellt; er muss etwa = 3·6 sein; ebenso $\sqrt{C_k} : C_w = 1{\cdot}04$ statt 1·15.

[2]) Diese Zeitschr. 8, 110ff. 1891.

Hiernach wäre bei der grössten untersuchten Verdünnung gerade nur $^1/_{10}$ des Äthers in Gestalt von Doppelmolekülen im Kautschuk vorhanden, in der konzentriertesten Lösung aber wäre schon die Hälfte des gesamten Äthers zu zweifachen Molekülen zusammengetreten.

Wir können nun die so errechneten Zahlen auch noch einer weiteren Prüfung unterziehen[1]): nach bekannten Gesetzen über die Dissociation von Doppelmolekülen in einfache muss zwischen $C_k^{\cdot}$ und $C_k^{\cdot\cdot}$ die Beziehung bestehen

$$(C_k^{\cdot})^2 = K C_k^{\cdot\cdot} \quad \text{oder} \quad \frac{C_k^{\cdot}}{\sqrt{C_k^{\cdot\cdot}}} = K.$$

Dass diese Beziehung thatsächlich stattfindet, zeigt die vorletzte Spalte der vorstehenden Tabelle III. Die Konstanz ist in Hinblick auf den ausserordentlich grossen Einfluss selbst sehr kleiner Fehler in den Messungen als eine überraschend gute zu bezeichnen. Es zeigt sich übrigens auch hier wieder, dass die dritte Reihe augenscheinlich durch einen gröberen Fehler entstellt ist.

Der „Verteilungssatz" findet demnach hier an einer „festen Lösung" über ein grosses Konzentrationsgebiet eine erste, glänzende Bestätigung.

3. Versuchsreihe.

Gleichgewicht zwischen Wasser, Kautschuk und Äther bei 0°.

Die grosse Verschiedenheit der Teilungskoëffizienten von Äther zwischen Wasser und Kautschuk nahe unterhalb 0° und bei Zimmertemperatur (etwa 21° C.) veranlasste mich, noch eine Versuchsreihe mit sehr wechselnden Konzentrationen bei 0° durchzuarbeiten.

Acht Flaschen wurden mit je 50 ccm Wasser, 20 g Kautschuk und verschiedenen Mengen Äther, von 1 bis 32 ccm ansteigend, beschickt, worauf sie luftdicht verschlossen unter mehrfachem Umschütteln 28 Tage lang[2]) bei 0° — dauernd in Eiswasser untergetaucht — aufbewahrt wurden. Die wässerigen Lösungen wurden dann sofort beim Herausnehmen aus dem Eise in das Gefriergefäss übergeführt. Das Ergebnis der Reihe ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

[1]) Vergl. W. Nernst, Diese Zeitschr. 8, 118. 1891.

[2]) Ich war so lange an der Fortsetzung der Arbeit verhindert.

Tabelle IV.

	Ae ccm	E	Ae_w ccm	V_w ccm	C_w	Ae_k ccm	V_k ccm	C_k	$\frac{C_k}{C_w}$	$\frac{\sqrt{C_k}}{C_w}$
1	1	— 0·275	0·74	50·74	1·46	0·26	18·76	1·39	*0·95*	*0·81*
2	2	— 0·535	1·44	51·44	2·80	0·56	19·06	2·94	*1·05*	*0·61*
3	3	— 0·788	2·12	52·12	4·07	0·88	19·38	4·54	*1·12*	*0·52*
4	4	— 1·028	2·77	52·77	5·22	1·23	19·73	6·23	*1·19*	*0·48*
5	8	— 1·842	4·96	54·96	9·02	3·04	21·54	14·11	*1·56*	*0·42*
6	16	— 2·577	6·94	56·94	12·19	9·06	27·56	32·87	*2·70*	*0·47*
7	24	— 2·637	7·10	57·10	12·43	16·90	35·40	47·74	*3·84*	*0·56*
8	32	— 2·722	7·33	57·33	12·80	24·67	43·17	57·14	*4·47*	*0·59*

Wie ersichtlich, umfasst die Tabelle ausserordentlich verschiedene Konzentrationen; die der wässerigen Lösung steigt etwa um den neunfachen Betrag, die der Kautschuklösung gar um den vierzigfachen. Jedoch können die letzten Reihen nur als grobe Annäherungen gelten, da die zu Grunde liegenden Gefrierpunktsbestimmungen infolge rein äusserer Schwierigkeiten recht unzuverlässig ausgefallen sind; ich werde die diesbezüglichen Messungen gelegentlich wiederholen.

Lassen wir deshalb die letzten Reihen einstweilen ausser acht, so ergiebt sich für vergleichbare Konzentrationen eine recht befriedigende Übereinstimmung der Teilungskoëffizienten $C_k : C_w$ mit den für sehr nahe liegende Temperaturen bestimmten der ersten Versuchsreihe. Die Verteilung des Äthers zwischen Wasser und Kautschuk wird also thatsächlich von der Temperatur ganz ausserordentlich beeinflusst, und zwar löst das Wasser verhältnismässig um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. Es entspricht dies ganz der Löslichkeit des Äthers in Wasser überhaupt. Bei Sommertemperatur ($21^3/_4$° C.) mit Äther gesättigtes Wasser gefriert nämlich nach meiner Beobachtung bei — 1,765°; mit überschüssigem Äther in Berührung stehendes Wasser aber scheidet erst bei — 3,859° Eis ab, 100 ccm des ersteren hätten demnach $9^2/_3$, des letzteren aber $20^2/_3$ ccm Äther aufgelöst. Wäre übrigens der feuchte, mit Wasser in Berührung stehende, tropfbar flüssige Äther eine Lösung normaler Äthermoleküle — neben Wasser — in aus komplexeren Molekülen bestehendem Äther, so müsste hiernach, wenn der Verteilungssatz auf die einfachen Moleküle hier noch angewendet werden dürfte, die Dissociation der komplexeren Äthermoleküle mit steigender Temperatur zurückgehen. —

Wir können nun auch hier wieder aus dem Verlauf des Teilungskoëffizienten $C_k : C_w$ Schlüsse auf den Dissociationsstand des Äthers im Kautschuk ziehen.

Durch Extrapolation ergiebt sich für unendliche Verdünnung etwa der Wert 0.85. Mit Benutzung desselben ist analog wie in der zweiten Versuchsreihe die folgende Tabelle berechnet:

Tabelle V.

	C_w	C'_k $(C_2H_5)_2O$	C''_k $2[(C_2H_5)_2O]$	$\frac{C'_k}{\sqrt{C''_k}}$	$\frac{C'_k}{C''_k}$
1	1·46	1·24	0·15	*3·20*	8·27
2	2·80	2·38	0·56	*3·18*	4·25
3	4·07	3·46	1·08	*3·34*	3·20
4	5·22	4·44	1·79	*3·32*	2·48
5	9·02	7·67	6·44	*3·02*	1·19
6	12·19	10·36	22·51	*2·18*	
7	12·43	10·57	37·17	*1·73*	
8	12·80	10·88	46·26	*1·60*	

Sehen wir auch hier wieder von den letzten, wenig zuverlässigen Reihen sehr hoher Konzentration ab, so finden wir die Bedingung $C'_k : \sqrt{C''_k}$ recht gut erfüllt.

Sehr interessant ist weiter ein Vergleich der letzten Spalten der Tabellen III und V: die recht nahe Übereinstimmung der zu gleichem oder nahe gleichem C_w gehörenden Werte $C'_k : C''_k$ zeigt, dass ohne Rücksicht auf die Verschiedenheit der Temperatur und trotz des grossen Unterschiedes der entsprechenden Teilungsverhältnisse die Konzentration der wässerigen Lösung in naher Beziehung steht zu dem Dissociationsgrade des Äthers in der Kautschuklösung.

Vergleicht man aber andererseits die Werte von $C'_k : C''_k$, welche zu gleichem C'_k gehören, z. B. zu 3·46, so ergiebt sich, dass hier bei Zimmertemperatur (21°) die Dissociation des im Kautschuk gelösten Äthers fast 3 mal so gross ist als bei 0°.

Über ähnliche Untersuchungen, zunächst eine solche betreffend das Gleichgewicht zwischen Wasser, Paraffin und Äther, welche fast vollendet ist, hoffe ich bald Mitteilung machen zu können.

Marburg a. L., chem. Institut, Januar 1893.

Über gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid.

Von

Richard Löwenherz aus Berlin.

(Vorgetragen am 20. Dezember 1893 vom Verf. in der Sitz. der 1. Sektion der „Genootschap ter bevordering der Natuur-, Genees- en Heelkunde" zu Amsterdam.)

(Mit 9 Textfiguren.)

Zweck der Untersuchung.

Vor kurzem hat Herr Dr. J. K. van der Heide in dieser Zeitschrift eine Untersuchung veröffentlicht, betitelt [1]: „Die Doppelsalze von Kalium- und Magnesiumsulfat: Schönit und Kaliumastrakanit". Der Zweck dieser Arbeit war, die auffallenden Knicke in Löslichkeitskurven, die von Precht [2]) für einige in der Stassfurter Industrie wichtige Salzkombinationen festgestellt hatte, zu erklären. Es wurde aber dieses Ziel nicht erreicht, da sich die Untersuchung in unerwarteter Weise komplizierte.

Herr Prof. van't Hoff veranlasste mich, diese Untersuchung fortzusetzen und der Lösung dieser Frage näher zu treten.

Die Untersuchungen von Precht beschäftigten sich mit Lösungen, die Chlornatrium und Schönit, $MgK_2(SO_4)_2 + 6\,aq$, also wenn man den Fall ganz allgemein nimmt, fünf Körper, nämlich Magnesium, Kalium, Natrium, Schwefelsäure und Chlor in neutraler Salzform enthielten. Herr Dr. van der Heide hatte die Lösungen der drei Körper Kalium, Magnesium und Schwefelsäure, ebenfalls in Salzform, studiert. Ich versuchte nun zunächst die Frage zu lösen, was geschieht, wenn man aus den vier Körpern Kalium, Magnesium, Schwefelsäure und Chlor als Salze gesättigte Lösungen von sämtlichen möglichen Kombinationen darstellt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 416.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1671.

Es handelt sich also in erster Linie um Chlorkalium, Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat und Chlormagnesium (welches für alle Versuche als $MgCl_2 + 6\,aq$ verwendet wurde, um reines Material zu haben), neben diesen liessen sich von vornherein die beiden Doppelsalze Schönit $MgK_2(SO_4)_2 + 6\,aq$) und Karnallit ($MgKCl_3 + 6\,aq$) erwarten, und schliesslich zeigte es sich, dass das Magnesiumsulfat als Heptahydrat und auch als Hexahydrat auftreten kann. Das Hexahydrat des Magnesiumsulfats entsteht nämlich aus dem angewendeten Heptahydrat unter gewissen Umständen durch die wasserentziehende Wirkung des Chlormagnesiums, wie durch zahlreiche Krystallwasserbestimmungen nachgewiesen wurde.

Die Untersuchung erwies sich daher als ziemlich kompliziert, besonders da gerade das gebildete Magnesiumsulfat $+ 6\,aq$ die Ausführung der Lösungsversuche sehr erschwerte und in vielen Fällen die Löslichkeiten erst angenähert festgestellt werden mussten, bevor genaue Zahlen erhalten werden konnten. Deshalb wurde zunächst versucht, einen Überblick für eine einzige Temperatur, nämlich 25° C., zu gewinnen.

Das im folgenden Mitgeteilte zeigt nun die Beziehung dieser Versuche zur Phasenregel und ferner, wie aus den Lösungsversuchen der entsprechenden Salze bei 25° berechnet werden kann, was bei dieser Temperatur aus Lösungen beliebiger Mengen von Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid auskrystallisiert.

Bevor wir zu dem experimentellen Teil übergehen, sind noch einige Erklärungen nötig, und wir wollen zunächst die in Frage kommenden Lösungsversuche als schon bekannt annehmen.

Anwendung der Phasenregel.

Betrachten wir zuerst die Beziehungen unserer Versuche zu der Phasenregel von Gibbs[1]). Nach derselben herrscht vollständiges Gleichgewicht, wenn n Stoffe in $(n + 1)$ Phasen zusammentreten.

In unserer Untersuchung haben wir es mit gesättigten Lösungen zu thun, und es wird, da als Dampf und Lösung immer zwei Phasen vorhanden sind, Bedingung für vollständiges Gleichgewicht, resp. Sättigung, das Vorhandensein von $n - 1$ sogenannten Bodenkörpern sein:

I. Lösungen, die an einem Salz gesättigt sind: zwei Stoffe, ein Bodenkörper.

[1]) Vergl. unter anderen: Die Phasenregel und ihre Anwendungen von Dr. W. Meyerhoffer 1893.

Haben wir Lösungen von nur einem Salz, so haben wir zwei Stoffe, nämlich dieses Salz und das Wasser, und vollständiges Gleichgewicht findet daher statt, wenn drei Phasen vorhanden sind, d. h. wenn noch festes Salz sich auf dem Boden befindet. Dieser Fall entspricht also nichts anderem, als der Löslichkeit des betreffenden Salzes. Bei unserer Untersuchung sind es die Löslichkeiten der einzelnen Salze Chlorkalium, Chlormagnesium, Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat.

II. Lösungen, die an zwei Salzen, welche entweder gleiche Basis oder gleiche Säure haben, gesättigt sind: drei Stoffe, zwei Bodenkörper.

1. Wir haben es hier ferner mit Lösungen von zwei Salzen zu thun, bei welchen entweder die Basis gleich ist oder die Säure. Zwei solche Salze repräsentieren zwei Stoffe. Nehmen wir z. B. Kaliumchlorid und Kaliumsulfat. Im ganzen haben wir hier also drei Stoffe: Wasser und die beiden Salze; Bedingung für vollständiges Gleichgewicht ist demnach, dass diese beiden Salze am Boden liegen.

2. Wir haben aber noch den Spezialfall, wo diese beiden Salze ein Doppelsalz bilden können, z. B. Schönit $MgK_2(SO_4)_2 + 6\,aq$. In diesem Falle sind, wie Herr Dr. van der Heide in seiner oben erwähnten Arbeit gezeigt hat, zwei vollständige Gleichgewichte möglich, indem das Doppelsalz mit je einem der beiden Einzelsalze auf dem Boden liegt.

3. Dasselbe gilt auch von dem anderen hier in Betracht kommenden Doppelsalz Karnallit $MgKCl_3 + 6\,aq$; die eine Lösung ist gesättigt an Karnallit und Chlorkalium, die andere an Karnallit und Chlormagnesium.

4. Schliesslich haben wir eine eigentümliche Lösung, bei welcher Magnesiumsulfat als Heptahydrat und als Hexahydrat auf dem Boden liegen. Dieselbe ist gebildet aus Wasser, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat $+ 7\,aq$. Das Magnesiumchlorid geht in Lösung und diese entzieht dann dem auf dem Boden liegenden $MgSO_4 + 7\,aq$ ein Molekül Krystallwasser, bis eine bestimmte Verdünnung erreicht ist. Würde man nun noch festes Magnesiumchlorid hinzufügen, so würde auch dieses in Lösung gehen und einem Teil des Magnesiumsulfats $+ 7\,aq$, das natürlich im Überschuss vorhanden sein muss, ein Molekül Wasser entziehen.

Ist nicht genügend Magnesiumsulfat $+ 7\,aq$ vorhanden, so befindet es sich nicht mehr als solches auf dem Boden, sondern nur noch Magnesiumsulfat $+ 6\,aq$, und neben diesem kann dann auch Magnesiumchlorid $+ 6\,aq$ in festem Zustande existieren. Es können daher aus den beiden Salzen Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat zwei verschiedene an zwei Salzen gesättigte Lösungen dargestellt werden.

III. Gesättigte Lösungen, dargestellt aus zwei Salzen, deren Basen und Säuren verschieden sind: vier Stoffe.

Gehen wir nun zu vier Stoffen über. Dieser Fall ist noch nicht eingehender studiert worden, und die Untersuchung eines solchen Falles war ein Hauptzweck der vorliegenden Arbeit.

Es sind dieses die Fälle, wo bei Anwendung zweier Salze sowohl die Basen als die Säuren verschieden sind.

Die vier in Frage kommenden Salze sind Magnesiumsulfat und Chlorkalium einerseits und Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat andererseits. Sie repräsentieren nicht vier Stoffe, sondern nur drei, z. B. Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid. Das vierte lässt sich immer durch die drei anderen ausdrücken und zum Verschwinden bringen, da die vier Salze durch folgende Gleichung verbunden sind:

$$K_2Cl_2 + MgSO_4 = K_2SO_4 + MgCl_2$$

also z. B. $$K_2SO_4 = K_2Cl_2 + MgSO_4 - MgCl_2.$$

Wir haben also vier Stoffe Wasser und die drei Salze; es ist daher vollständiges Gleichgewicht, wenn drei Salze am Boden vorhanden sind. Wendet man bei den Lösungsversuchen nur zwei Salze an, so wird sich aus diesen beiden ein drittes bilden und sich mit den beiden anderen auf dem Boden befinden. Bringt man z. B. überschüssiges Chlorkalium und Magnesiumsulfat mit Wasser zusammen, so entsteht auch Magnesiumchlorid, das in Lösung geht, und es scheidet sich Kaliumsulfat aus, das mit dem Magnesiumsulfat Schönit bildet, so dass wir dann die drei Körper Magnesiumsulfat + 7 *aq*, Chlorkalium und Schönit auf dem Boden haben.

Umgekehrt nimmt man vier Salze, so wird eins verschwinden und es werden auch nur drei auf dem Boden liegen: die Lösung wird stets dieselbe Zusammensetzung haben. Es ist dies unter anderen bei der später zu besprechenden Lösung XV experimentell erwiesen. Zur Darstellung derselben genügt die Anwendung von Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat, aber die Analysen der Lösungen geben dasselbe Resultat, ob man noch Kaliumsulfat oder Chlormagnesium hinzufügt.

Ebenso giebt die Lösung XVI dieselben Analysenzahlen, wenn man ausser den drei Salzen Chlorkalium, Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat noch als viertes Magnesiumchlorid anwendet.

Da Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat das Doppelsalz Schönit $MgK_2(SO_4)_2 + 6aq$ und Chlorkalium und Magnesiumchlorid das Doppelsalz Karnallit $MgKCl_3 + 6aq$ bilden und ausserdem aus Magnesiumsulfat + 7*aq*, wie oben erwähnt, Magnesiumsulfat + 6*aq* durch

die wasserentziehende Wirkung des Magnesiumchlorids entsteht, so ist bei Anwendung der vier Salze: Chlorkalium, Chlormagnesium, Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat, in verschiedenen Mengenverhältnissen, das Entstehen von fünf verschiedenen Lösungen möglich, bei welchen drei Salze auf dem Boden liegen, nämlich:

Es liegen auf dem Boden:

1. Schönit, K_2SO_4 und KCl.
2. Schönit, $MgSO_4 + 7aq$ und KCl.
3. $MgSO_4 + 7aq$, $MgSO_4 + 6aq$ und KCl.
4. $MgSO_4 + 6aq$, KCl und Karnallit.
5. $MgSO_4 + 6aq$, $MgCl_2 + 6aq$ und Karnallit.

Bei der Darstellung dieser gesättigten Lösungen kann man innerhalb gewisser Grenzen die Salze beliebig wählen, doch muss man besonders darauf Rücksicht nehmen, in welchem quantitativen Verhältnis sich die Salze anfangs auf dem Boden befinden müssen, d. h. die Mengen sind entsprechend zu wählen, damit z. B. wenn $MgSO_4 + 7aq$ auf dem Boden liegen soll, nicht durch die Umsetzung von

$$2KCl + MgSO_4 = MgCl_2 + K_2SO_4$$

mehr K_2SO_4 (in äquivalenten Mengen ausgedrückt) entsteht, als $MgSO_4 + 7aq$ vorhanden ist, da in diesem Fall neben Schönit K_2SO_4 und nicht $MgSO_4 + 7aq$ auf dem Boden liegen würde. Nun kann man aber bei unseren Lösungsversuchen nicht beliebig grosse Salzmengen anwenden, weil man sonst einen Brei erhält, und aus diesem Grunde wurden für die Lösungsversuche mit drei Salzen auf dem Boden in der Regel drei Salze angewendet, deren Mengenverhältnis aus Vorversuchen ungefähr berechnet worden war.

Die Lösungsversuche selbst werden später ausführlich besprochen werden. Jetzt wollen wir zunächst die graphische Darstellung der Resultate erklären.

Graphische Darstellung der Löslichkeiten.

I. Angenommener allgemeiner Fall.

Anstatt sogleich den vorliegenden komplizierten Fall zu besprechen, nehmen wir zunächst einen einfachen Fall z. B. Chlorkalium, Chlornatrium, Kaliumnitrat, Natriumnitrat.

Da die Beziehung:

$$KCl + NaNO_3 = NaCl + KNO_3$$

besteht, so kann, wie schon oben erwähnt, der Gehalt sämtlicher

unter Anwendung dieser vier Salze darstellbaren Lösungen ausgedrückt werden durch drei Salze, die man willkürlich auswählen kann.

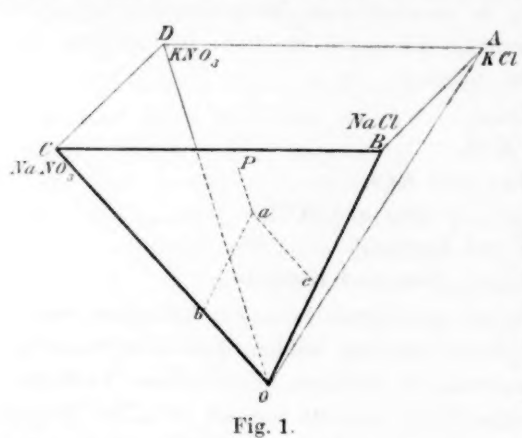


Fig. 1.

Die graphische Darstellung einer beliebigen Konzentration kann durch ein System von vier Axen geschehen, welche gezogen sind, wie die in einer Ecke O zusammenstossenden Kanten eines regulären Oktaëders OA, OB, OC und OD (siehe Figur 1) d. h. zwei benachbarte Axen bilden miteinander einen Winkel von 60°, während je zwei gegenüberstehende (nämlich einerseits OA und OC und andererseits OB und OD) einen Winkel von 90° bilden.

Wird auf OA der Gehalt an KCl,
„ OB „ $NaCl$,
„ OC „ $NaNO_3$,
„ OD „ KNO_3

aufgetragen, so erhält man den durch einen beliebigen Punkt P dargestellten Gehalt, indem man von P eine Parallele zu der Axe DO zieht, welche die Ebene OCB in a schneidet und ferner $ac \parallel CO$ und $ab \parallel BO$. Es stellt dann dar:

aP die Menge KNO_3,
ac „ $NaNO_3$,
ab „ $NaCl$.

Dieselbe Konzentration lässt sich auch ausdrücken als Summe von $NaNO_3$, KNO_3 und KCl; oder von $NaNO_3$, $NaCl$ und KCl; oder von KNO_3, $NaCl$ und KCl; doch sind die Werte bei der Wahl des Oktaeders identisch, weil auch hier graphisch $KNO_3 + NaCl$ identisch ist mit $KCl + NaNO_3$.

Bei den vier möglichen Ausdrucksweisen können auch solche mit negativem KCl z. B. vorkommen; dadurch wird natürlich die Auswahl eine beschränkte.

Da nur bei der Umwandlungstemperatur die vier Salze neben einander bestehen können, so haben wir für jede andere beliebige Temperatur folgende Fälle von gesättigten Lösungen.

Lösungen gesättigt mit:

1. einem,
2. zwei,
3. drei Salzen.

Nehmen wir zunächst die Fälle, wo zwar KCl und $NaNO_3$ aber nicht $NaCl$ und KNO_3 neben einander bestehen können. Es kommt dann darauf an durch Linien und Flächen die oben genannten drei Arten von Lösungen auszudrücken.

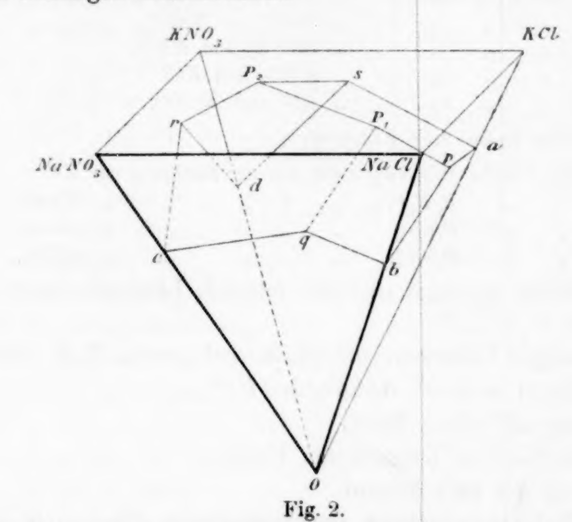


Fig. 2.

Die mit einem Salz gesättigten Lösungen sind sofort darstellbar, indem man (Figur 2) die Löslichkeiten von KCl, $NaCl$, $NaNO_3$ und KNO_3 als Oa, Ob, Oc resp. Od aufträgt.

Ferner existiert dann in der Ebene zwischen Oa und Ob eine aus zwei Stücken bestehende Linie apb, wovon ap die Löslichkeit von KCl bei Anwesenheit von wachsenden Mengen von $NaCl$, bp die Löslichkeit von $NaCl$ bei Anwesenheit wachsender Mengen von KCl und p die Lösung, welche mit KCl und $NaCl$ gesättigt ist, darstellt. Ähnliches gilt auch für bqc, crd, dsa. So entsteht eine geschlossene Linie $apbqcrdsa$, welche die mit einem Salz gesättigten Lösungen und in den Punkten p, q, r, s die mit zwei Salzen gesättigten Lösungen darstellt, nämlich:

p gesättigt mit KCl und $NaCl$,
q „ $NaCl$ und $NaNO_3$,
r „ $NaNO_3$ und KNO_3,
s „ KNO_3 und KCl.

Für die Sättigung mit drei Salzen sind, da $NaCl$ und KNO_3 nicht nebeneinander existieren können, nur zwei Fälle möglich, nämlich erstens KCl, $NaNO_3$ und $NaCl$ (Punkt P_1), ferner KCl, $NaNO_3$ und KNO_3 (Punkt P_2). Beide werden einer ganz bestimmten Konzentration entsprechen, welche durch die irgendwo innerhalb des Oktaëders liegenden Punkte P_1 und P_2 angegeben ist.

Es wird nun verbunden:

P_1 mit p durch die Kurve der mit $NaCl$ und KCl gesättigten Lösungen
P_1 „ q „ „ „ „ „ $NaCl$ „ $NaNO_3$ „ „
P_2 „ r „ „ „ „ „ $NaNO_3$ und KNO_3 „ „
P_2 „ s „ „ „ „ „ KNO_3 und KCl „ „
P_1 „ P_2 „ „ „ „ „ KCl und $NaNO_3$ „ „

Wir haben dann vier Flächen:

Die Fläche P_1P_2sap stellt dar die Sättigung mit KCl
„ „ P_1P_2rcq „ „ „ „ „ $NaNO_3$
„ „ P_1pbq „ „ „ „ „ $NaCl$
„ „ P_2rds „ „ „ „ „ KNO_3.

Übersichtlich geordnet sind also folgende Lösungen durch die Figur ausgedrückt:

1. Ungesättigte Lösungen: unterhalb $apbqcrdsaP_1P_2$ (übersättigte Lösungen: oberhalb $apbqcrdsaP_1P_2$).
2. Sättigung mit einem Salze:
   Die vier soeben aufgezählten Flächen.
3. Sättigung mit zwei Salzen:
   Die fünf obengenannten Berührungslinien dieser vier Flächen.
4. Sättigung mit drei Salzen:
   Die zwei Schneidepunkte P_1 und P_2 von je drei dieser Linien.

Die Figuren 3, 4 und 5 (S. 467) stellen die horizontalen Projektionen der Figur 2 dar. Figur 3 ist die Projektion dieser Figur unterhalb der Umwandlungstemperatur. Die Punkte P_1 und P_2 liegen getrennt. Man sieht die einzelnen Felder, welche den mit einem Salz gesättigten Lösungen entsprechen u. s. w. Figur 4 stellt die Projektion dar bei der Umwandlungstemperatur. Die beiden Punkte P_1 und P_2 fallen in einem Punkt P zusammen. In diesem Punkt P berühren sich die Salze $NaCl$, KCl, KNO_3 und $NaNO_3$; es können also bei der Umwandlungstemperatur diese vier Salze neben einander bestehen, und es kann eine Lösung existieren, welche mit diesen vier Salzen gesättigt ist.

Figur 5 endlich zeigt die Projektion oberhalb der Umwandlungstemperatur. P_1 und P_2 sind jetzt verschwunden, da KCl und $NaNO_3$ nicht mehr neben einander existenzfähig sind. Statt ihrer tritt jetzt P_3 und P_4 auf, entsprechend Sättigungen mit $NaCl$, KNO_3 und KCl

oder mit $NaCl$, KNO_3 und $NaNO_3$, damit gewinnen auch die Projektionslinien eine andere Bedeutung, wie aus der Figur ersichtlich ist.

II. Vorliegender spezieller Fall.

Gehen wir nun zu unserem Spezialfall über; derselbe ist viel komplizierter: wir haben nicht nur die vier Salze Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat + 7 *aq*, sondern es kommen auch noch die beiden Doppelsalze Schönit und Karnallit in Betracht und endlich noch das Magnesiumsulfat + 6 *aq*. Wir haben daher im Inneren des Oktaëders nicht zwei, sondern fünf Punkte, wo drei Felder zusammenstossen, entsprechend den schon oben aufgezählten Lösungen, die an drei Salzen gesättigt sind.

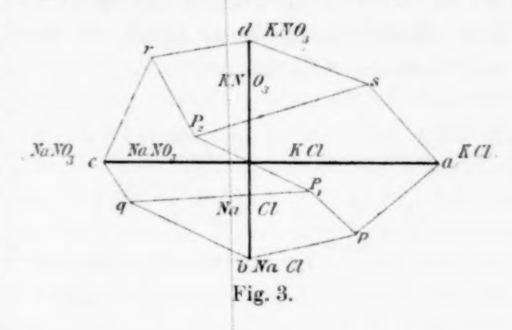


Fig. 3.

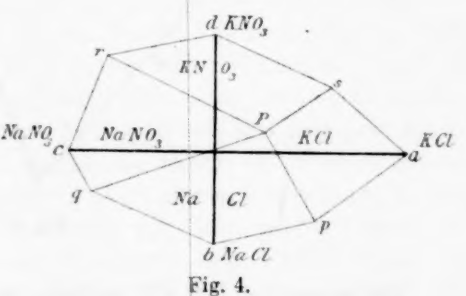


Fig. 4.

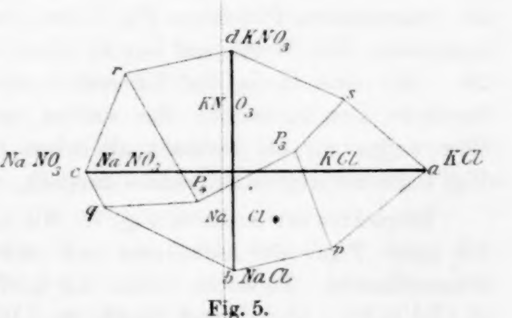


Fig. 5.

Verfahren wir wie bei dem angenommenen einfachen Fall. Ziehen wir wieder vier Axen, die ebenso zu einander geneigt sind, wie in dem früheren Beispiel, und tragen wir, indem wir Chlorkalium als Doppelmolekül K_2Cl_2 nehmen, die Löslichkeit der vier Salze: $MgCl_2$, $MgSO_4$, K_2SO_4 und K_2Cl_2 ab.

Die Notwendigkeit Chlorkalium als Doppelmolekül zu nehmen, ergiebt sich aus folgender Betrachtung:

Seien OA, OB, OC und OD die Axen, auf denen die Löslichkeiten von $MgSO_4$, K_2SO_4, K_2Cl_2 und $MgCl_2$ aufgetragen sind (Fig. 6, S. 468). Sei ferner ein Punkt P gelegen einerseits in der Ebene, gelegt durch AO und CO, andererseits gelegen in der Ebene, gelegt durch BO und

DO. Es muss dann die Lage des Punktes bestimmt sein, sowohl wenn die Abscissen OA' und OC', als auch wenn die Abscissen OB' und OD' gegeben sind. Damit es aber beliebig ist, welches von den beiden Abscissenpaaren das gegebene ist, müssen dieselben sich entsprechen, und dieses ist nur der Fall, wenn

$$OA' + OC' = OB' + OD',$$

d. h. $MgSO_4 + K_2Cl_2 = K_2SO_4 + MgCl_2$, also wenn $OC' = K_2Cl_2$ und nicht $= KCl$ ist.

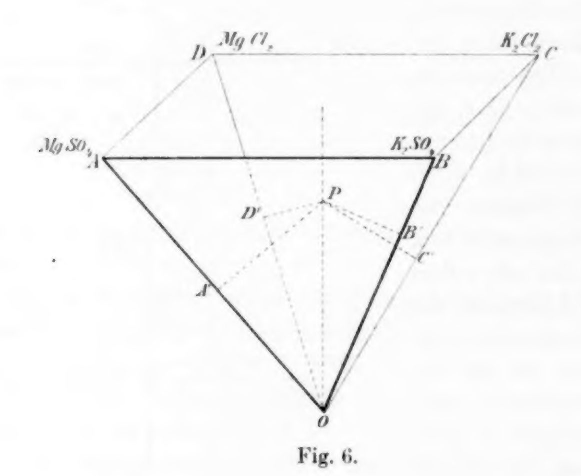


Fig. 6.

Die grosse Fig. 7, S. 470 stellt die horizontale Projektion dar, welche der besprochenen Projektion Fig. 3 des einfachen angenommenen Falles entspricht. Die Werte, auf Grund deren sie gezeichnet ist, gelten für 25°. Sie sind theils der Litteratur entnommen, teils durch eigene Versuche neu bestimmt. Sie werden später ausführlich besprochen. Hier wollen wir sie vorläufig als schon bestimmt ansehen. Während Fig. 7 die horizontale Projektion darstellt, ist Fig. 8, S. 471 die vertikale.

Betrachten wir zunächst Fig. 7. Wir haben hier vier Linien, welche die ganze Figur durchschneiden und rechtwinklig in einem Punkt zusammenstossen. Dieselben stellen die Löslichkeiten der einzelnen Salze K_2Cl_2, K_2SO_4, $MgSO_4$ und $MgCl_2$ dar. Die betreffenden Salze sind daneben geschrieben. Die römischen Ziffern auf den Figuren 7 und 8 korrespondieren mit den später beschriebenen Lösungsversuchen. Die arabischen Zahlen entsprechen den später zu erwähnenden Krystallisationsversuchen.

Man muss sich, wie oben erwähnt, diese vier Axen wie die Kanten eines regulären Oktaëders gelagert denken. Die Endpunkte dieser Axen sind durch gebrochene Linien verbunden. Ich will gleich bemerken, dass diese Linien in Wirklichkeit Kurven sind, aber ihre genaue Bestimmung würde für den vorliegenden Zweck zu umständlich sein.

Die von K_2Cl_2, Punkt I, nach unten gehende Linie I II Fig. 7 bedeutet die Löslichkeit dieses Salzes bei zunehmendem Gehalt an Kaliumsulfat und die von K_2SO_4, III, nach rechts gehende Linie III II die Löslichkeit dieses Salzes bei zunehmendem Gehalt an Chlorkalium. Der Schnittpunkt dieser beiden Linien, Punkt II, repräsentiert dann die Lösung, welche gleichzeitig mit Chlorkalium und Kaliumsulfat gesättigt ist. Die zwischen K_2SO_4, Punkt III, und $MgSO_4$, Punkt VI, befindliche Linie bedeutet links von Punkt III die Löslichkeit des K_2SO_4 bei zunehmendem Gehalt an Schönit, bei Punkt IV die an K_2SO_4 und Schönit, bei Punkt V die an Schönit und Magnesiumsulfat $+ 7aq$ gesättigte Lösung, und von Punkt V nach VI die Löslichkeit des $MgSO_4 + 7aq$ (berechnet als frei von Krystallwasser) bei abnehmendem Gehalt an Schönit.

Die von Magnesiumsulfat $+ 7aq$, Punkt VI, nach oben gehende Linie giebt die Löslichkeit dieses Salzes bei wachsendem Gehalt an Chlormagnesium an, welches gleichzeitig wasserentziehend wirkt, so dass man sich die Lösung auch als noch $MgSO_4 + 6aq$ in wachsender Menge enthaltend vorstellen kann, bis endlich der Punkt VII erreicht ist, wo neben $MgSO_4 + 7aq$ noch $MgSO_4 + 6aq$ auf dem Boden liegt, so dass die Magnesiumchlorid enthaltende Lösung mit diesen beiden Magnesiumsulfat-Verbindungen gesättigt ist. Die Linie setzt sich oberhalb VII fort, die Lösungen darstellend, die nur mit $MgSO_4 + 6aq$ gesättigt sind, aber eine zunehmende Menge von Magnesiumchlorid enthalten. Bei Punkt VIII kann dann $MgCl_2 + 6aq$ auf dem Boden liegen, d. h. die Lösung ist in Bezug auf dieses Salz und $MgSO_4 + 6aq$ gesättigt. Von Punkt VIII bis IX repräsentiert die Linie die Löslichkeit des Magnesiumchlorids bei abnehmendem Gehalt an $MgSO_4 + 6aq$ und am Punkte IX, dem Ende der Axe, die Löslichkeit des ersteren Salzes allein. Die von IX rechts nach unten gehende Linie bis I stellt die Lösungen, die Chlormagnesium bei wachsendem Gehalt an Chlorkalium enthalten, dar. Derselbe ist bei Punkt X so gross, dass das Chlorkalium als Karnallit $MgKCl_3 + 6aq$ neben $MgCl_2 + 6aq$ auf dem Boden liegen kann. Von XI an ab endlich, dem Punkt, der die Lösung, welche mit Karnallit und Chlorkalium gesättigt ist, angiebt, befindet sich das Chlormagnesium nur noch in Lösung, und sein Gehalt nimmt ab, bis er bei I gleich null wird.

Die nach den Ergebnissen der Löslichkeitsbestimmungen konstruierten fünf Punkte im Innern der Figur, nämlich XII, XIII, XIV, XV,

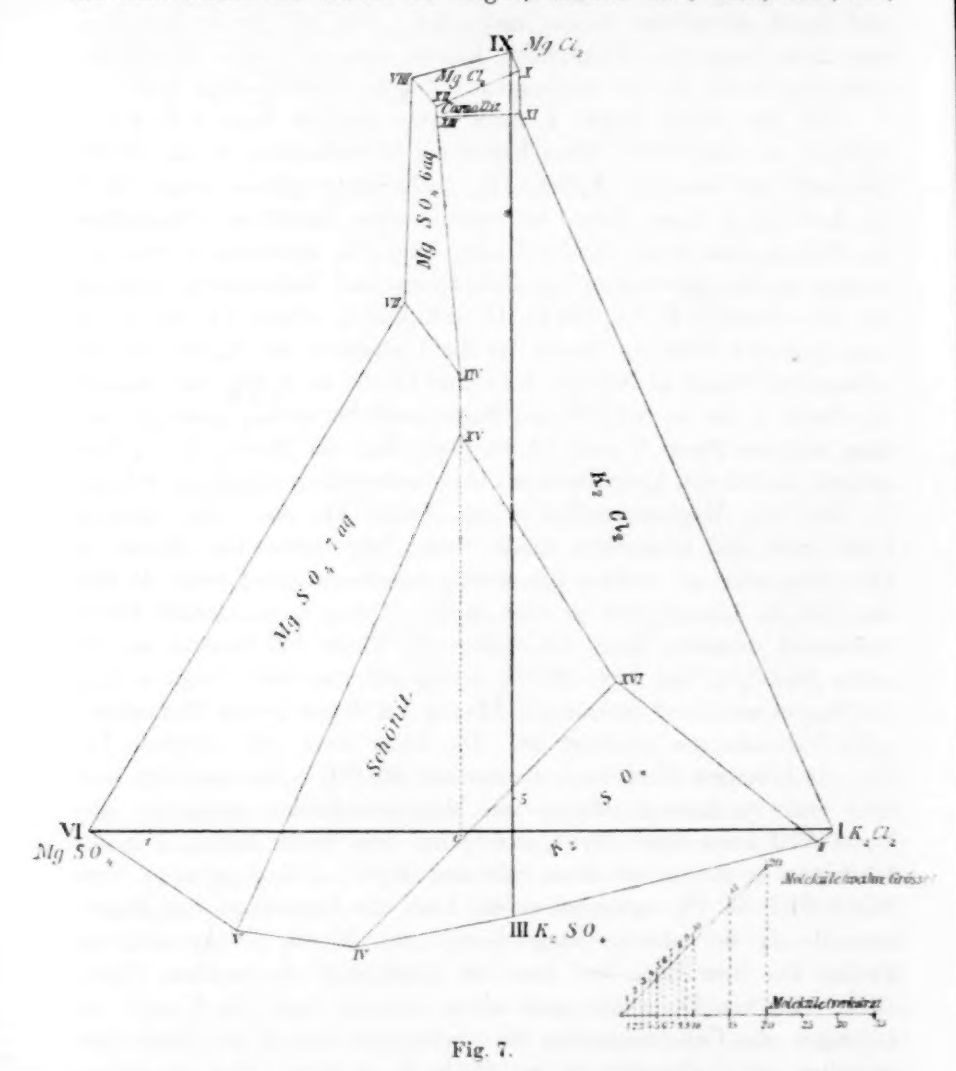


Fig. 7.

XVI, bezeichnen die Lösungen, welche in Bezug auf drei Salze gesättigt sind.

Es liegen auf dem Boden bei Punkt

XII die Salze: Karnallit, $MgSO_4 + 6aq$, $MgCl_2\,6aq$,

XIII „ „ Karnallit, $MgSO_4 + 6aq$, KCl,

XIV die Salze: $MgSO_4 + 7aq$, $MgSO_4 + 6aq$, KCl,
XV „ „ $MgSO_4 + 7aq$, Schönit, KCl,
XVI „ „ K_2SO_4, Schönit, KCl.

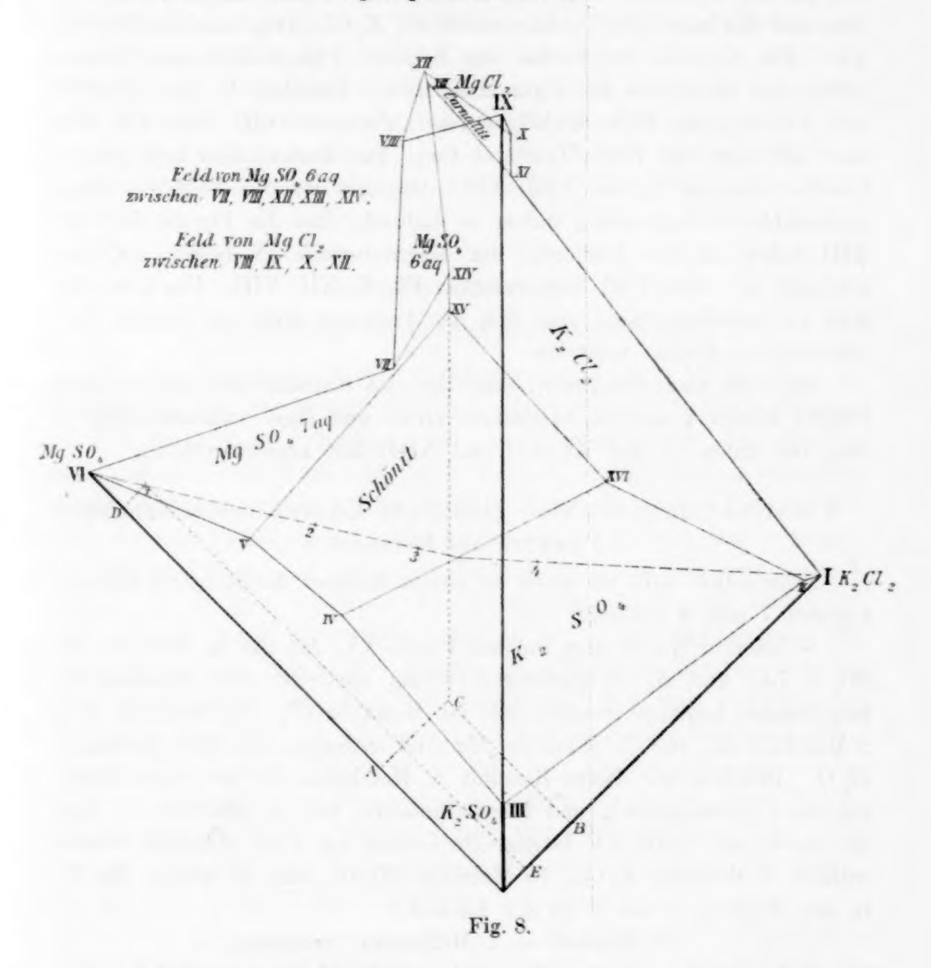


Fig. 8.

Die horizontale Projektion enthält, wie direkt aus der Fig. 7 ersichtlich ist, die sieben Felder der sieben Salze K_2Cl_2, K_2SO_4, Schönit, $MgSO_4 + 7aq$, $MgSO_4 + 6aq$, $MgCl_2$ und Karnallit. Die Linien, welche die einzelnen Felder voneinander trennen, stellen die Lösungen dar, welche mit zwei Salzen gesättigt sind.

Die Fig. 8 stellt die der horizontalen Projektion, Fig. 7, die entsprechende vertikale Projektion dar. Die in dieser Figur befindlichen

römischen Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie auf der Fig. 7, so dass diese Figur keiner ausführlichen Erklärung bedarf.

In der Mitte der Fig. 8 befindet sich vertikal die kurze K_2SO_4-Axe, und die lange $MgCl_2$-Axe, rechts die K_2Cl_2-Axe, links die $MgSO_4$-Axe. Die Grenzen der Felder von Schönit, Chlorkalium und Kaliumsulfat sind direkt aus der Figur ersichtlich. Zwischen V, VI, VII, XIV und XV liegt das Feld $MgSO_4 + 7aq$. Zwischen VII, VIII, XII, XIII und XIV liegt das Feld $MgSO_4 + 6aq$. Das Karnallitfeld liegt gut erkennbar zwischen X, XI, XIII, XII. Dagegen ist das Feld des Magnesiumchlorids undeutlich, indem es dadurch, dass die Punkte XII und XIII höher als der Endpunkt der Magnesiumaxe IX liegen, teilweise verdeckt ist. Das Feld liegt zwischen IX, X, XII, VIII. Um seine Gestalt zu verstehen, muss man sich das Feld mit Hilfe der beiden Projektionen im Raume vorstellen.

Ich will noch erwähnen, dass die das Karnallitfeld begrenzenden Punkte schwer genau zu bestimmen sind, und dass wahrscheinlich je zwei von ihnen (X und XI, XII und XIII) fast zusammenfallen.

Konstruktion eines eine gesättigte Lösung vorstellenden Punktes als Beispiel.

Schliesslich will ich noch an einem Beispiel die Konstruktion der Figuren 7 und 8 erklären.

Nehmen wir z. B. den inneren Punkt XV, der die an Schönit, $MgSO_4 + 7aq$ und K_2Cl_2 gesättigte Lösung darstellt. Das Resultat des betreffenden Lösungsversuches ist: 64 Moleküle Cl_2, 16 Moleküle SO_4, 9 Moleküle K_2 und 71 Moleküle Mg sind enthalten auf 1000 Molekülen H_2O. Drücken wir dieses Resultat in Molekülen der drei Salze Chlorkalium, Chlormagnesium und Magnesiumsulfat aus, so erhalten wir, dass die durch den Punkt XV dargestellte Lösung auf 1000 Moleküle Wasser enthält: 9 Moleküle K_2Cl_2, 16 Moleküle $MgSO_4$ und 55 Molek. $MgCl_2$. In den Figuren 7 und 8 ist die Einheit:

1 Molekül = 1 Millimeter (verkürzt).

Nehmen wir nun den Punkt A auf der Magnesiumsulfat-Axe der Fig. 8, welcher 16 Einheiten von der die Figur durchschneidenden mittleren Vertikallinie, welche die Magnesiumchlorid-Axe bedeutet, entfernt ist, und nehmen wir den Punkt B auf der Kaliumchlorid-Axe, welcher 9 Einheiten von derselben Vertikallinie entfernt ist. Ziehen wir durch A eine Parallele zur K_2Cl_2-Axe und durch B eine zur Magnesiumsulfat-Axe. Die beiden Parallelen schneiden sich im Punkt C. Ziehen wir nun noch von diesem Punkt C eine Linie nach oben parallel zur

$MgCl_2$-Axe und machen wir sie 55 Einheiten lang, dann bedeutet ihr oberer Endpunkt den gesuchten Punkt XV auf der Fig. 8.

Gehen wir nun zur Fig. 7 über. Nehmen wir auf der die Magnesiumsulfat-Axe bedeutenden Vertikallinie den Punkt C, welcher von dem Schnittpunkt der vier Axen so weit entfernt ist, wie der Punkt C in Fig. 8 von der Magnesiumchlorid-Axe. Ziehen wir durch diesen Punkt C in der Fig. 7 eine Parallele zur $MgCl_2$-Axe, und machen wir diese Linie 55 Einheiten lang, so bedeutet ihr oberer Endpunkt den gesuchten Punkt XV auf der horizontalen Projektion Fig. 7.

Lösungs-Versuche.

I. Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen.

Die Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen war ähnlich der von W. Meyerhoffer vor einiger Zeit[1]) in dieser Zeitschrift beschriebenen.

Ein Erlenmeyer-Kolben, mit der Mischung der betreffenden Salze und mit dem Wasser angefüllt und an einem kleinen, schweren Ständer befestigt, wurde in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur durch einen Ostwaldschen Regulator konstant auf 25° C. gehalten wurde. Die Rührvorrichtung war mit einer Turbine in Verbindung und bestand aus drei durch einen Querstab verbundenen Glasstäben, von denen der mittlere, lose durch Kautschuk befestigt und unten abgeplattet, den Inhalt des Kolbens, die beiden anderen die Flüssigkeit des Wasserbades in Bewegung versetzten. Vielfach wurde die Mischung zuerst unter Umrühren über freier Flamme stark erwärmt und dann in das Wasserbad gestellt. In allen Fällen wurde zwei bis drei Stunden gerührt und, nachdem die Salzteilchen sich abgesetzt hatten, wurden mehrere Proben vermittelst einer Pipette, welche der in der oben citierten Arbeit von Meyerhoffer abgebildeten ähnlich war, aus der Lösung genommen, gewogen und in Bechergläser gespült.

II. Ausführung der Analysen.

Bei den Lösungen, wo zwei Salze auf dem Boden liegen, genügen zwei, bei denen, wo drei auf dem Boden liegen, drei Analysen, um den Gehalt an gelöstem Salz zu berechnen. Es wurde daher bei den ersten Versuchen die Summe der Bestandteile als Sulfat, ferner das Chlor und die Schwefelsäure bestimmt. Aber es stellte sich heraus, dass für die

[1]) Diese Zeitschr. 5, 97.

Lösungen, bei welchen Karnallit auf dem Boden liegt, der Wert für Kalium so klein ist, dass er innerhalb der Versuchsfehler liegt und daher bei dieser indirekten Bestimmung, bei welcher die Analysenfehler sich vergrössern, sogar negativ werden kann. Es wurde daher bei allen Lösungen das Kalium zweimal direkt bestimmt. Eine Analyse ist dann überzählig. Bei der Berechnung wurde nun die Bestimmung der Summe nicht mehr benutzt; sie wurde aber jedesmal ausgeführt und diente nun dazu die Richtigkeit der übrigen Analysenzahlen derselben Lösung zu kontrollieren.

Die Analysen selbst wurden auf folgende Weise ausgeführt: Eine aus der Lösung genommene Probe von 7—10 g wurde in einem Masskolben auf 50 ccm gebracht. Davon wurden je 10 ccm mit Schwefelsäure im Platintiegel eingedampft und gewogen, aus dem Gewicht ergab sich die Summe von Kalium plus Magnesium als Sulfat. Je 10 ccm dienten zur Schwefelsäurebestimmung und je 10 andere ccm wurden zu 100 ccm verdünnt und in je zweimal 10 ccm von dieser Lösung wurde dann das Chlor durch Titrieren mit Silbernitrat und Rhodanammonium nach der Volhardschen Methode bestimmt.

Der Gehalt an schwefelsaurem Salz wurde auf folgende Weise festgestellt. Es wurde eine Bleinitratlösung von geeigneter Konzentration dargestellt. In einem kleinen Teil derselben wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und dann das Schwefelblei abfiltriert, wobei Sorge getragen wurde, dass die eine Konzentration der Lösung bewirkende Verdunstung möglichst gering war. Die Lösung enthielt nun eine dem salpetersauren Blei entsprechende Menge freier Salpetersäure. Je 25 ccm dieser Lösung wurden dann mit Natronlauge von bestimmtem Gehalt und Methylorange als Indikator titriert. Zur Bestimmung der schwefelsauren Salze wurden, wie oben erwähnt, 10 ccm der auf 50 ccm verdünnten Probe verwendet. Dieselben wurden in einem Masskolben mit 25 ccm der Bleinitratlösung zusammengebracht. Hierdurch wurde eine der Schwefelsäure entsprechende Menge des Bleinitrats zur Bildung von Bleisulfat verbraucht. Nach einiger Zeit wurde auf 100 ccm aufgefüllt, das Bleisulfat abfiltriert und in die in einem Kolben befindliche Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Indem auch jetzt wieder vom Schwefelblei ab in einen Kolben filtriert wurde, wurde die schädliche Verdunstung in genügender Weise verhindert. In einem bestimmten Teil der Lösung wurde dann die freie Salpetersäure durch Natronlauge titriert. Aus der gefundenen Zahl lässt sich nun die bei der Ausfällung der Schwefelsäure überschüssig gewesene Menge Bleinitrat, daher auch die zur Bildung von Bleisulfat verbrauchte Quantität Bleinitrat, die der ge-

lösten Menge von schwefelsaurem Salze entspricht, und somit letztere selbst berechnen.

Zur Kaliumbestimmung wurde gewöhnlich eine ganze Probe von 7—10 g Lösung verwendet. In derselben wurde das Magnesium durch oxalsaures Ammonium unter Hinzufügen von Essigsäure ausgefällt und in einem bestimmten Teil des Filtrates wurde dann das Kalium als Sulfat durch Eindampfen mit Schwefelsäure bestimmt.

Es werden später sowohl die gefundenen Analysenzahlen der Lösungen angegeben werden, als auch wieviel Moleküle K_2, Mg, SO_4 und Cl_2 in 1000 Molekülen Wasser enthalten sind. Auf Grund dieser letzteren Werte sind dann, wie schon erwähnt, die beiden Figuren 7 und 8 gezeichnet worden.

Die Berechnung zur Darstellung einer gesättigten Lösung von den Krystallwasser enthaltenden Salzen aus den angegebenen Zahlen geschieht auf folgende Weise: Ist z. B. angegeben 1000 Moleküle Wasser lösen 108 Moleküle Chlormagnesium, und geht man von krystallisiertem Chlormagnesium $MgCl_2 + 6aq$ (Molekulargewicht 203) aus, so nimmt man 108·203 g $MgCl_2\,6aq$ und löst dasselbe, da schon 6·108 Moleküle Wasser als Krystallwasser vorhanden sind, in

$$[1000 - 6.108] \cdot 18 \text{ g Wasser}.$$

Für sämtliche hier beschriebenen Versuche ist das Chlormagnesium als krystallisiertes Salz ($+ 6aq$) der Reinheit wegen angewendet worden.

Die Bruchteile von Molekülen sind weggelassen worden.

Die Werte für Chlorkalium gelten immer für das Doppelmolekül K_2Cl_2, was für die graphische Darstellung zweckmässig ist, wie oben gezeigt wurde.

III. Kontrolle der Sättigung.

Die später angeführten Berechnungen wurden immer aus mindestens zwei gut übereinstimmenden Lösungsversuchen angestellt, und zwar wurde bei dem zweiten Versuch eine von dem ersten möglichst verschiedene Salzmenge angewendet. Hierdurch konnte festgestellt werden, ob bei der ersten Lösung genügend Salz zur Sättigung hinzugefügt worden war.

Ferner wurde bei jeder Lösung unter Benutzung der Analysenzahlen ausgerechnet, ob von jedem der in Frage kommenden Salze, nach Sättigung der Lösung, noch etwas auf dem Boden gelegen hatte.

Als Beispiel für diese Berechnung mag folgende dienen: Nehmen wir einen Versuch der Lösung XV. Es soll dort Chlorkalium, Magnesiumsulfat $+ 7aq$ und Schönit auf dem Boden liegen.

Für den Lösungsversuch ist genommen worden:

$$61\,g = 3{\cdot}4 \text{ Moleküle} = a : \text{Wasser}$$
$$200\,g = 0{\cdot}81 \quad „ \quad = b : MgSO_4 + 7\,aq$$
$$100\,g = 0{\cdot}67 \quad „ \quad = c : K_2\,Cl_2$$
$$38\,g = 0{\cdot}19 \quad „ \quad = e : MgCl_2 + 6\,aq.$$

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

$17{\cdot}3\,\%$ Chlor; $5{\cdot}8\,\%\ SO_4$; $2{\cdot}8\,\%\ K$,

woraus sich leicht berechnet $6{\cdot}4\,\%\ Mg$.

Rechnen wir aus, wie viel in 1000 Molekülen Wasser gelöst ist, so finden wir:

$$16{\cdot}1 = \alpha = SO_4$$
$$64{\cdot}9 = \beta = Cl_2$$
$$71{\cdot}5 = \delta = Mg$$
$$9{\cdot}5 = \gamma = K_2.$$

Ferner sollen sich auf dem Boden befinden:

x Moleküle $K_2\,Cl_2$
y „ Schönit, $MgK_2(SO_4)_2 + 6\,aq$
z „ $MgSO_4 + 7\,aq$.

Denken wir uns, wir hätten nach Beendigung der Sättigung:

q mal die Lösung: $(1000\,H_2\,O + \alpha SO_4 + \beta Cl_2 + \gamma K_2 + \delta Mg)$.

Wir haben dann noch q als vierte Unbekannte zu suchen.

Die bekannten Grössen sind also:

erstens die genommenen Mengen:

$$a = 3{\cdot}4;\ b = 0{\cdot}81;\ c = 0{\cdot}67;\ d = 0{\cdot}19;$$

zweitens die aus den Analysenzahlen für 1000 Moleküle H_2O berechnete Anzahl gelöster Moleküle:

$$\alpha = 16{\cdot}1;\ \beta = 64.9;\ \delta = 71{\cdot}5;\ \gamma = 9{\cdot}5.$$

Die vier Unbekannten, deren Wert zu suchen ist, sind:

$$x,\ y,\ z,\ q.$$

Stellen wir jetzt die vier nötigen Gleichungen auf.

Wir haben zu dem Lösungsversuch genommen: a Moleküle Wasser als solches; ferner haben wir angewendet b Moleküle Magnesiumsulfat + $7\,aq$, welche also $7\,b$ Moleküle Wasser enthalten, und dann noch e Moleküle Magnesiumchlorid + $6\,aq$, die $6\,e$ Moleküle Wasser enthalten. Die Gesamtmenge des zum Lösungsversuch angewendeten Wassers ist also $a + 7\,b + 6\,e$. Diese Quantität muss gleich sein der nach Beendigung der Darstellung der gesättigten Lösung vorhandenen Menge Wasser, nämlich der Summe aus dem als Krystallwasser der nun am Boden liegenden Salze enthaltenden plus dem in der Lösung als solches befindlichen Wasser. Am Boden liegen y Moleküle Schönit mit 6 Molekülen

H_2O und z Moleküle $MgSO_4$ mit 7 Molekülen H_2O, also im ganzen $6y + 7z$ Moleküle H_2O. Wir haben ferner noch q mal die Lösung, welche 1000 Moleküle Wasser enthält, d. h. $1000 \cdot q$ Moleküle H_2O als solches.

Unsere erste Gleichung ist daher folgende:

$$a + 7b + 6e = 6y + 7z + 1000\,q. \qquad \text{(I)}$$

Gehen wir nun zum Chlor über. Wir haben es angewendet als Chlorkalium, d. h. c Moleküle, und als Magnesiumchlorid, d. h. e Moleküle. Wir haben also im ganzen $2c + 2e$ Cl genommen. Diese Menge ist gleich dem gelösten Chlor, nämlich $2\,q\beta$ plus dem als Chlorkalium am Boden befindlichen, nämlich $2x$. Unsere zweite Gleichung lautet also:

$$2c + 2e = 2x + 2\,\beta q. \qquad \text{(II)}$$

Nehmen wir ferner die Schwefelsäure. Wir haben b Moleküle $MgSO_4 + 7aq$ genommen, wir haben daher bSO_4, und diese Menge ist gleich der in Lösung gegangenen, nämlich αq plus der im Schönit und im Magnesiumsulfat auf dem Boden befindlichen Menge, nämlich $2y + z$. Unsere dritte Gleichung lautet daher:

$$b = \alpha q + 2y + z. \qquad \text{(III)}$$

Nehmen wir noch das Magnesium. Wir haben es als Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid genommen, also $b + e$ Mg. Diese Menge ist gleich der in Lösung gegangenen $\delta q Mg$ plus der als Magnesiumsulfat am Boden liegenden Menge y plus der als Schönit vorhandenen z. Als vierte Gleichung haben wir daher:

$$b + e = y + z + \delta q. \qquad \text{(IV)}$$

Diese vier Gleichungen genügen schon, da wir nur die vier Unbekannten x, y, z und q haben. Lösen wir diese vier Gleichungen in Bezug auf diese vier Unbekannten, so erhalten wir:

$$q = \frac{a - 2e}{1000 - 8\delta + \alpha},$$

$$x = c + e - \beta q,$$

$$y = (\delta - \alpha)\,q - e.$$

$$z = b + 2e - 2\,\delta q + \alpha q.$$

Setzen wir nun für die Buchstaben a, b, c u. s. w. die genannten Zahlenwerte ein, so erhalten wir:

$$q = 0{\cdot}0068,$$

und für die am Boden befindlichen Salzmengen in Molekülen:

$$x = 0{\cdot}42 \text{ Moleküle } K_2Cl_2,$$

$$y = 0{\cdot}19 \text{ Moleküle Schönit},$$

$$z = 0{\cdot}33 \text{ Moleküle } MgSO_4 + 7aq.$$

Also ist bei diesem Lösungsversuch ein genügender Überschuss an allen Salzen genommen worden.

Ist bei einem Lösungsversuch von einem Salz zu wenig genommen worden, so erhält man bei dem Lösen der Gleichungen einen negativen Wert. War dieses der Fall oder war ein Wert gleich null oder fast gleich null, so wurde der Lösungsversuch wiederholt.

IV. Resultate der einzelnen Löslichkeitsbestimmungen.

Betrachten wir nun die einzelnen Lösungen. Es sind vier Lösungen, wo nur ein Salz, sieben wo zwei, fünf wo drei Salze auf dem Boden liegen.

Die im folgenden gebrauchten Nummern für die einzelnen Lösungen korrespondieren mit den auf den Fig. 7 und 8 befindlichen Punkten. Die Reihenfolge, in der sie hier im Text besprochen werden, entspricht nicht ganz den laufenden Zahlen.

Für sechs Punkte lagen schon genaue Versuche vor, und es wurden daher die aus der Litteratur entnommenen Werte benutzt.

A. Lösungen, die schon untersucht sind.

a. Lösungen mit einem Salz auf dem Boden.

Lösung I. Löslichkeit des Chlorkaliums:

1000 Moleküle Wasser lösen 44 Moleküle K_2Cl_2.

Diese Angabe ist, wie die beiden folgenden, entnommen aus dem Buch von G. J. Mulder „Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water.“ Rotterdam, H. A. Kramers 1864. S. 41.

Lösung III. Löslichkeit des Kaliumsulfats:

1000 Moleküle H_2O lösen 12 Moleküle K_2SO_4.

Diese Angabe ist entnommen aus dem oben citierten Buch von Mulder, S. 50.

Lösung VI. Löslichkeit des Magnesiumsulfat + 7 *aq*.

(Sämtliche Angaben beziehen sich auf die Salze frei von Krystallwasser.)

1000 Moleküle H_2O lösen 58 Moleküle $MgSO_4$.

Die Angabe ist aus dem oben citierten Buch von Mulder, S. 52 entnommen.

b. Lösungen mit zwei Salzen auf dem Boden:

Lösung II. Chlorkalium und Kaliumsulfat liegen auf dem Boden.
1000 Moleküle H_2O lösen 42 Moleküle K_2Cl_2 und 1·5 Moleküle K_2SO_4.

Diese Angabe ist entnommen aus der Abhandlung von H. Precht und B. Wittgen, Berichte d. D. Chem. Gesellschaft XIV, S. 1674.

Es ist bemerkenswert, wie sehr die Löslichkeit des Kaliumsulfats durch das Chlorkalium vermindert wird.

Lösung IV. Schönit $MgK_2\ (SO_4)_2 + 6aq$ und Kaliumsulfat liegen auf dem Boden:
1000 Moleküle H_2O lösen 16 Moleküle K_2SO_4 und 22 Moleküle $MgSO_4$.

Diese Angabe ist entnommen aus der Abhandlung von Precht und Wittgen. Ber. d. D. Chem. Ges. XV, 1668.

Lösung V. Schönit und Magnesiumsulfat liegen auf dem Boden:
1000 Moleküle H_2O lösen 14 Moleküle K_2SO_4 und 38 Moleküle $MgSO_4$.

Diese Angabe ist entnommen aus der Abhandlung von Herrn Dr. van der Heide, diese Zeitschrift **12**, S. 429.

Bemerkenswert ist der grosse Unterschied zwischen Lösung IV und Lösung V. Ist statt Magnesiumsulfat das andere Salz, Kaliumsulfat, im Überschuss vorhanden, so wird die Löslichkeit des ersteren von 38 Molekülen auf 22 Moleküle vermindert. Wir werden später sehen, dass, wenn ausser diesen Salzen noch Chlorkalium auf dem Boden liegt (Lösung XV und XVI), der Unterschied zwischen den beiden Lösungen ebenfalls ein sehr bedeutender ist.

B. Lösungen, die zu untersuchen waren.

a. Lösung mit einem Salz auf dem Boden.

Lösung IX. Löslichkeit des Magnesiumchlorids.

Bei den Lösungsversuchen wurde zuerst eine aus der Litteratur entnommene Angabe benutzt. Sie erwies sich aber als zu niedrig und wurde daher für 25° durch zwei Versuche neu bestimmt.

Resultate der Analysen.

Berechnet aus der Chlorbestimmung I:	36·2% $MgCl_2$
II:	36·2% $MgCl_2$
Berechnet aus der Bestimmung als Sulfat I:	36·3% $MgCl_2$
II:	36·2% $MgCl_2$

Daraus berechnet:

1000 Moleküle H_2O lösen 108 Moleküle $MgCl_2$.

(Alle angeführten Werte sind gültig für 25° C.)

b. Lösungen mit zwei Salzen auf dem Boden.

Lösung VIII. Magnesiumsulfat $+ 6aq$ und Magnesiumchlorid $+ 6aq$ liegen auf dem Boden.

Das in Lösung gegangene Magnesiumchlorid, von dem natürlich ein Überschuss vorhanden sein muss, entzieht, wie mehrfach erwähnt, dem auf dem Boden liegenden Magnesiumsulfat ein Molekül Wasser, so dass nun Magnesiumsulfat $+ 6aq$ und Magnesiumchlorid $+ 6aq$ auf dem Bo-

den liegen. Die Bildung von $MgSO_4 + 6aq$ ist durch eine Reihe von Krystallwasserbestimmungen festgestellt worden.

Resultate der Analysen:

I. 25·0% Cl; 4·6% SO_4; 46·9% Summe als Sulfat
II. 25·1% Cl; 4·3% SO_4; 46·8% Summe als Sulfat.

Daraus berechnet:

1000 Moleküle H_2O lösen 104 Moleküle $MgCl_2$ und 14 Moleküle $MgSO_4$.
(Überall gelten die Berechnungen für die krystallwasserfreien Salze.)

Wie oben erwähnt, war diese Krystallwasserentziehung eine unvorhergesehene Komplikation der Versuche, die besonders für die folgende Lösung Schwierigkeiten bereitete.

Lösung VII. Magnesiumsulfat $+ 7aq$ und Magnesiumsulfat $+ 6aq$ liegen auf dem Boden.

Es muss gerade soviel Magnesiumchlorid hinzugefügt werden, dass einem Teil, aber nicht der ganzen Quantität, von Magnesiumsulfat + $7aq$ ein Molekül Wasser entzogen wird. Da in den beiden anzuwendenden Salzen Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat fast die ganze zur Lösung nötige Menge Wasser schon als Krystallwasser vorhanden ist, so kann man bei diesem Lösungsversuch keinen grossen Überschuss an Salz anwenden, um eine gesättigte Lösung zu erhalten, weil sonst ein Brei entsteht, sondern man muss schon ungefähr die anzuwendende Quantität kennen. Es wurden daher Krystallisationsversuche mit Magnesiumsulfat und mit immer steigendem Zusatz von Magnesiumchlorid angestellt, und nachdem hierbei neben dem Salz mit $7aq$ auch das mit $6aq$ auskrystallisiert war, wurde die Mutterlauge analysiert und die gefundenen Zahlen für die bei dem Lösungsversuch anzuwendenden Salzmengen benutzt.

Resultate der Analysen:

I. 19·5% Cl; 5·6% SO_4; 38·8% Summe als Sulfate
II. 19·2% Cl; 5·0% SO_4; 38·2% Summe als Sulfate.

Daraus berechnet:

1000 Moleküle H_2O enthalten 15 Moleküle $MgSO_4$ und 73 Moleküle $MgCl_2$.

Der Gehalt an Magnesiumsulfat ist also nicht wesentlich verschieden von dem der vorhergehenden Lösung VII, aber der Gehalt an Magnesiumchlorid ist auffallend geringer (73 resp. 104 Moleküle).

Lösung X. Magnesiumchlorid $+ 6aq$ und Karnallit $MgCl_2, KCl + 6aq$ liegen auf dem Boden.

Wird ein Lösungsversuch mit Chlorkalium und Chlormagnesium im Überschuss angestellt, so geht, wie oben erwähnt, nur sehr wenig Kalium in Lösung. Um sicher zu sein, dass die Lösung wirklich an Chlor-

kalium gesättigt ist, wurde dasselbe zuerst in der berechneten Menge Wasser in der Siedehitze gelöst und dann erst das Chlormagnesium hinzugegeben; hierauf wurde wie bei den übrigen Lösungen verfahren. Dennoch ergab die Analyse, dass nur gegen 0·3 Prozent Kalium in Lösung gegangen war, und auch dieser Wert ist nur als Maximalwert anzusehen.

Resultate der Analysen:

I. 26·9% Cl; 0·3% K; 45·7% Summe als Sulfate
II. 26·5% Cl; 0·3% K; 45·4% Summe als Sulfate.

Daraus berechnet in Molekülen:

1000 Moleküle H_2O enthalten 106 Mol. Cl_2; 1 Mol. K_2; 105 Mol. Mg.

Lösung XI. Karnallit und Chlorkalium liegen auf dem Boden.

Auch hier ist der Kaliumgehalt nur gering. Für Magnesium wurde ein erheblich niedrigerer Wert gefunden als bei der vorhergehenden Lösung X, aber die Versuchsfehler sind gerade bei diesen beiden Lösungen sehr gross.

Resultate der Analysen:

I. 25.8% Cl; 0·3% K; 43·8% Summe als Sulfate.
II. 25·7% Cl; 0·4% K; 44·3% Summe als Sulfate.

Daraus berechnet:

1000 Moleküle H_2O enthalten: 100 Mol. Cl_2; 1 Mol. K_2; 99 Mol. Mg.

c. Lösungen mit drei Salzen auf dem Boden.

Lösung XII. Karnallit, Magnesiumsulfat $+ 6aq$ und Magnesiumchlorid $+ 6aq$ liegen auf dem Boden.

Die Analysen zeigen nur eine geringe Abweichung von den bei Lösung VIII gefundenen Zahlen. Der Gehalt an $MgSO_4$ und $MgCl_2$ wird also durch Chlorkalium wenig beeinflusst. Bei Lösung VIII hatten wir gesehen, dass eine konzentrierte Lösung von Magnesiumchlorid allem am Boden liegenden Magnesiumsulfat $+ 7aq$ ein Molekül Krystallwasser entzieht. Es kann daher keine Lösung bei 25° existieren, die mit Karnallit, $MgCl_2\,6aq$ und $MgSO_4\,7aq$, sondern nur eine, die mit Karnallit, $MgCl_2 + 6aq$ und $MgSO_4 + 6aq$ gesättigt ist.

Resultate der Analysen:

I. 24·6% Cl; 4·0% SO_4; 0·5% K; 46·7% Summe als Sulfate
II. 24·6% Cl; 4·0% SO_4; 0·4% K; 46·3% Summe als Sulfate.

Daraus berechnet:

1000 Moleküle H_2O enthalten: 101 Mol. Cl_2; 12 Mol. SO_4; 2 Mol. K_2; 111 Mol. Mg.

Lösung XIII. Karnallit, Chlorkalium und Magnesiumsulfat $+ 6aq$ liegen auf dem Boden.

Diese Lösung ist kaum verschieden von der vorhergehenden Lösung XII. Der Gehalt an Chlormagnesium ist beinahe ebenso gross und,

selbst nach Abzug einer dem Chlorkaliumgehalt entsprechenden Menge für die Karnallitbildung grösser als der bei Lösung VII ($MgSO_4 + 7aq$ und $MgSO_4 + 6aq$ auf dem Boden) gefundene. Daher entzieht auch hier das Chlormagnesium, das in genügender Menge zugegeben werden muss, da sonst diese Lösung in die folgende Lösung XIV übergeht, dem auf dem Boden liegenden Magnesiumsulfat ein Molekül Wasser, so dass nur Magnesiumsulfat $+ 6aq$ auf dem Boden liegen kann.

Resultate der Analysen:

I. 24·5% Cl; 4·0% SO_4; 0·5% K; 46·3% Summe der Sulfate
II. 24·5% Cl; 4·0% SO_4; 0·4% K; 46·4% Summe der Sulfate.

Daraus berechnet:

1000 Moleküle H_2O enthalten: 100 Mol. Cl_2; 12 Mol. SO_4; 2 Mol. K_2; 110 Mol. Mg.

Lösung XIV. Magnesiumsulfat $+ 6aq$, Magnesiumsulfat $7aq$ und Chlorkalium liegen auf dem Boden.

Zur Darstellung dieser Lösung ist es notwendig, gerade so viel Chlormagnesium hinzuzufügen, dass einem Teil, aber nicht der ganzen Menge, des Magnesiumsulfats ein Molekül Wasser entzogen wird. Da nun einerseits 24·6 g Magnesiumchlorid nur 1·8 g Wasser verlieren, andererseits bei einem grösseren Überschuss an Salz ein Brei entsteht, so bereitete diese Lösung, ebenso wie Lösung VII, grosse Schwierigkeiten.

Resultate der Analysen:

I. 18·6% Cl; 5·3% SO_4; 2·4% K; 39·2% Summe als Sulfate
II. 18·5% Cl; 5·3% SO_4; 2.1% K; 39·5% Summe als Sulfate.

Daraus berechnet:

1000 Moleküle H_2O enthalten: 70 Mol. Cl_2; 15 Mol. SO_4; 8 Mol. K_2; 77 Mol. Mg.

Der Gehalt an schwefelsaurem Salz ist fast derselbe wie bei Lösung VII, aber der Gehalt an Magnesium ist viel geringer, infolge des gelösten Kaliums.

Lösung XV. Schönit, Magnesiumsulfat $7aq$ und Chlorkalium liegen auf dem Boden.

Es findet hier eine doppelte Reaktion statt; das nötige Magnesiumchlorid wird gebildet durch Umsatz von Magnesiumsulfat mit dem Chlorkalium; das hierbei entstandene Kaliumsulfat bildet dann Schönit mit dem Magnesiumsulfat $+ 7aq$ unter Austritt von 1 Molekül Wasser.

Bei diesem Lösungsversuch kann ausser Chlorkalium und Magnesiumsulfat noch zugesetzt werden etwas Magnesiumchlorid oder etwas Kaliumsulfat: das Resultat bleibt dasselbe, nur ist in allen Fällen Sorge zu tragen, dass mehr Magnesiumsulfat ungelöst bleibt, als die Menge des hinzugesetzten plus des gebildeten Kaliumsulfats beträgt.

Resultate der Analysen:

I.	17·0% Cl;	6·1% SO_4;	2·7% K;	37·8%	Summe als Sulfate
II.	17·3% Cl;	5·8% SO_4;	2·8% K;	38·1%	„ „ „
III.	17·3% Cl;	5·9% SO_4;		37·9%	„ „ „
IV.	17·2% Cl;	5·8% SO_4;		38·0%	„ „ „

Daraus berechnet:

1000 Moleküle H_2O enthalten: 64 Mol. Cl_2; 16 Mol. SO_4; 9 Mol. K_2; 71 Mol. Mg.

Lösung XVI. Schönit, Chlorkalium und Kaliumsulfat liegen auf dem Boden.

Auch hier kann man ausser Chlorkalium, Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat noch Chlormagnesium hinzufügen.

Resultate der Analyse:

I.	13·2% Cl;	4·1% SO_4;	7·9% K;	32·4%	Summe als Sulfate
II.	12·9% Cl;	4·1% SO_4;	7·9% K;	31·9%	Summe als Sulfate.

Daraus berechnet:

1000 Moleküle H_2O enthalten: 46 Mol. Cl_2; 11 Mol. SO_4; 25 Mol. K_2; 32 Mol. Mg.

Es ist bemerkenswert, wie stark diese Zahlen von den bei Lösung XV gefundenen abweichen.

(Hier $25 K_2$ und $32 Mg$, dort $9 K_2$ und $72 Mg$.)

Wie man auf Figur 7 sieht, ist das Schönitfeld oben breiter als unten, was wohl daher kommt, dass das gebildete Chlormagnesium durch seine wasserentziehende Wirkung die Bildung von Schönit begünstigt.

Die Krystallisationsversuche.

Wir sind jetzt imstande aus den Figuren 7 und 8 zu berechnen, welches Salz bei einem bekannten aber beliebigen Gehalt der Lösung an Mg, K, Cl und SO_4 zuerst auskrystallisiert. Da man jede ähnliche Salzkombination so wie den hier untersuchten Spezialfall behandeln kann, so ist hier ein Weg gezeigt, wie man eventuell derartige Versuche praktisch verwerten kann. Andererseits dienen hier die Krystallisations-Versuche als Kontrolle für die Richtigkeit der Lösungs-Versuche.

Für die Krystallisationen sind drei Fälle zu unterscheiden. Betrachten wir die Figuren 7 und 8, so haben wir:

1. Felder: dieselben geben die Lösungen an, welche mit einem Salz gesättigt sind (das betreffende Salz ist hineingeschrieben).

2. Linien, welche die am Rande der Figur 7 befindlichen Punkte, I bis XI, mit den im Innern befindlichen Punkten XII bis XVI, und die letzteren unter einander verbinden: sie stellen die Lösungen dar, welche mit denjenigen beiden Salzen gesättigt sind, deren Felder sie voneinander trennen.

3. Punkte, und zwar die fünf mit XII bis XVI bezeichneten Punkte im Innern der Figur, angebend die mit denjenigen drei Salzen gesättigten Lösungen, deren Felder an dem betreffenden Punkte zusammenstossen.

Die Linien und Flächen, die hier alle als gerade angenommen sind, sind in Wirklichkeit, wie schon oben erwähnt, gekrümmt. Infolgedessen stimmt die Menge des anzuwendenden Wassers, die immer gleich 1000 Moleküle sein sollte, nicht ganz genau.

Bevor wir nun zu den Krystallisationsversuchen selbst übergehen, machen wir zunächst noch zwei Querschnitte bei den Figuren 7 und 8. Legen wir zunächst eine Ebene durch die beiden gegenüberliegenden Axen des Kaliumsulfats und Magnesiumchlorids. Diese Ebene schneidet die Felder von Kaliumsulfat, Schönit, Chlorkalium, Karnallit und Magnesiumchlorid. Die Projektion dieser Ebene ist neben Figur 7 als Figur 9 gezeichnet. Wir sehen dort die Axen des Kaliumsulfats und Magnesiumchlorids und ferner eine gebrochene Linie, deren einzelne Teile die Schnittlinien der durch die Axen gelegten Ebene mit den einzelnen eben genannten Feldern bedeuten; die betreffenden Salze sind daneben geschrieben. Dann ist noch eine horizontale Linie gezeichnet, welche darstellt die vom „Ursprungspunkt“ nach oben gehende Linie, welche mit allen vier Axen einen Winkel von 45° bildet. Mit „Ursprungspunkt“ wollen wir hier und im folgenden der Kürze halber den Punkt bezeichnen, in welchem die vier Axen zusammenstossen, also in Figur 8 den untersten Punkt und in Figur 7 den Durchschnittspunkt der von Punkt I nach VI und von III nach IX gehenden Linie.

Der Ebene selbst entspricht auf Figur 7 die in der Mitte befindliche Vertikallinie zwischen den Punkten III und IX.

Eine zweite Ebene ist gelegt durch die Axen des Magnesiumsulfats und des Chlormagnesiums. Derselben entspricht auf Figur 7 die horizontale Linie zwischen Punkt I und VI. Die Fig. 8 stellt aber selbst diese Ebene dar, und auf ihr direkt konnte die gebrochene Linie, welche die Durchschnittslinien der Ebene mit den Feldern bezeichnet, gezogen werden. Die punktierte Linie auf Fig. 8 stellt die Projektion dieser Ebene dar.

Die Krystallisationen wurden ausgeführt, indem die Schalen, angefüllt mit der heissen Lösung, die so konzentriert war, dass die Krystallisation bei 25° gerade begann, in einen Schrank gestellt wurden, dessen Temperatur auf 25° konstant gehalten wurde.

Gehen wir nun zu den einzelnen Krystallisationen über.

A. Die Ausscheidung des ersten Salzes.

Prinzip. Falls die in Betracht kommenden Salze in bestimmter Menge zusammengebracht werden unter Darstellung einer nicht ge-

sättigten Lösung und dann das Wasser durch Eindampfen allmählich entfernt wird, so bewegt man sich in der graphischen Darstellung auf einer Linie, die den Punkt, welchem die betreffende Zusammensetzung der Lösung entspricht, mit dem oben näher bezeichneten Ursprungspunkte verbindet, resp. auf der Verlängerung dieser Linie entlang. Und zwar, da es sich um Konzentrationszunahme handelt, entfernt man sich auf der Linie entlang gehend von diesem Ursprungspunkt. Auf diese Weise stösst man schliesslich auf das Flächenbild, welches der Sättigung entspricht, und dann beginnt die Krystallisation des ersten Salzes.

Durch Konstruktion wird also in sämtlichen derartigen Fällen die Lösung der betreffenden Frage erreicht. Am einfachsten ist die Konstruktion, falls entweder $MgSO_4$ und KCl oder $MgCl_2$ und K_2SO_4 gegeben sind. Dann liegt die eben bezeichnete Linie in einer Vertikal-Ebene, die im ersten Falle in der vertikalen Projektion liegt, und welche durch die oben erwähnte punktierte Linie in Figur 8 dargestellt wird, und im zweiten Falle in der horizontalen Projektion, die als Figur 9 in wahrer Grösse gezeichnet ist.

Die betreffenden Krystallisationsversuche sind in den Figuren 7, 8 und 9 mit arabischen Ziffern bezeichnet, die den im Text gebrauchten entsprechen, und zwar ist dieselbe Krystallisation in allen drei Figuren mit derselben Zahl bezeichnet.

a. Versuche mit Magnesiumsulfat und Chlorkalium.

1. Krystallisation. Nehmen wir den Punkt 1 in Figur 8 und ziehen wir durch denselben eine Parallele zur Axe des Chlorkaliums, welche die Axe des Magnesiumsulfats im Punkte D schneidet, und eine andere Parallele zur Axe des Magnesiumsulfats, welche die Axe des Chlorkaliums im Punkte E schneidet. Die Entfernung des Punktes E von der vertikalen $MgCl_2$-Axe in Einheiten der Figur ausgedrückt, giebt die Anzahl der Doppelmoleküle K_2Cl_2 und die Entfernung des Punktes D von der vertikalen Axe die Anzahl der Moleküle $MgSO_4$ an, welchen der Punkt 1 entspricht. Das Ausmessen dieser beiden Entfernungen ergab, dass der Punkt 1 die Lösung darstellt, welche 53 Moleküle $MgSO_4$ und 3 Moleküle K_2Cl_2 in 1000 Molekülen H_2O gelöst enthält. Diese Lösung muss in Bezug auf $MgSO_4\,7aq$ gesättigt sein, da der Punkt 1 in dem Feld dieses Salzes liegt. Das Salz, das beim Eindampfen zuerst auskrystallisierte, war in der That Magnesiumsulfat $+ 7aq$.

2. Krystallisation. Nehmen wir den Punkt 2 in Figur 8. Ziehen wir wieder die beiden Parallelen zu den beiden Axen des K_2Cl_2 und

des $MgSO_4$, und messen wir die Entfernungen der beiden Schnittpunkte von der vertikalen Magnesiumchlorid-Axe aus. Wir finden, dass dem Punkte 2 entsprechen 38 Moleküle $MgSO_4$ und 12 Moleküle K_2Cl_2. Stellen wir eine Lösung von diesem Gehalt dar. Der Punkt 2 liegt im

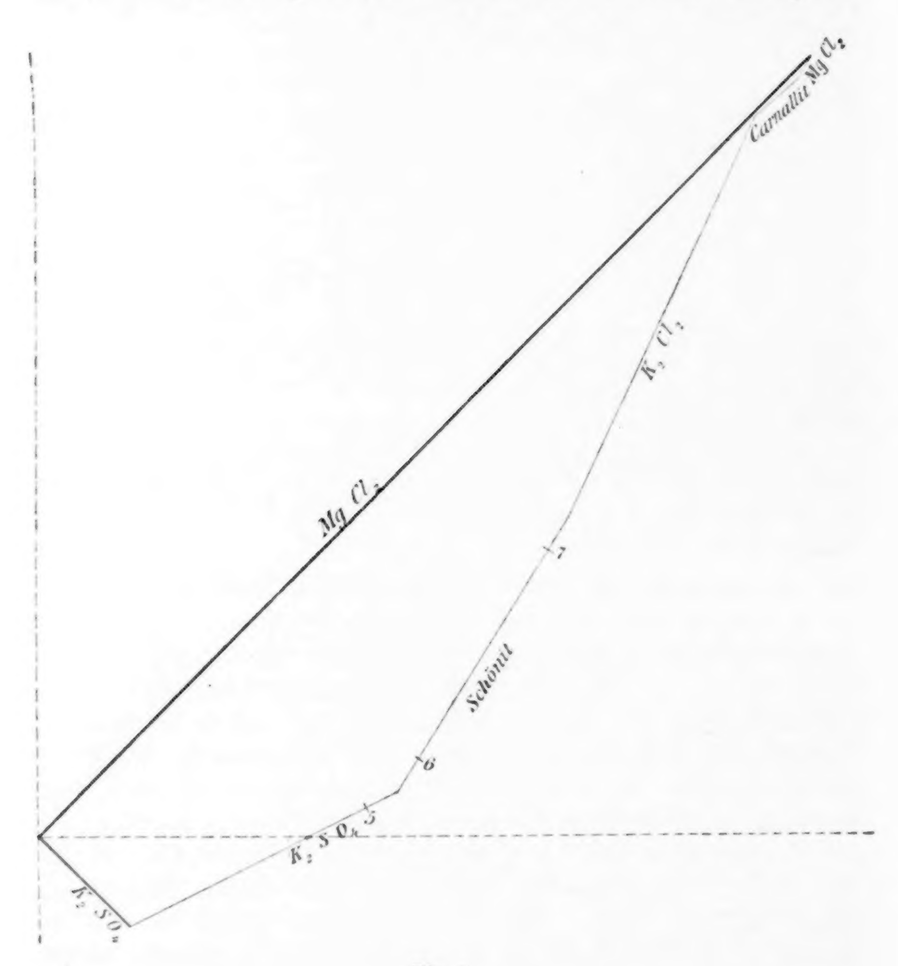


Fig. 9.

Felde des Schönits, und dieses Salz muss daher beim Eindampfen zuerst auskrystallisieren, was auch wirklich der Fall war.

3. Krystallisation. Durch dieselbe Konstruktion wie bei 1 und 2 wird gefunden, dass der Punkt 3 der Lösung entspricht, welche 29 Moleküle $MgSO_4$ und 18 Moleküle K_2Cl_2 enthält. Es krystallisierte zuerst

Schönit aus, wie vorausberechnet war, da sich der Punkt 2 im Felde dieses Salzes befindet.

4. Krystallisation. Dem Punkt 4 entspricht die Lösung, die 20 Moleküle $MgSO_4$ und 25 Moleküle K_2Cl_2 enthält: aus einer Lösung von diesem Salz-Gehalt krystallisierte Kaliumsulfat zuerst aus, in dessen Feld sich auch der Punkt 4 befindet.

b. Versuche mit Magnesimchlorid und Kaliumsulfat.

5. Krystallisation. Nehmen wir den Punkt 5 in Figur 9, ziehen wir die zwei Parallelen zu den beiden Axen des Magnesiumchlorids und Kaliumsulfalts. Die Entfernung der beiden Schnittpunkte dieser Parallelen mit den Axen von der mittleren horizontalen Linie, deren Bedeutung oben erklärt worden ist, giebt in Einheiten ausgedrückt die Anzahl Moleküle von Kaliumsulfat, nämlich 20, und von Magnesiumchlorid, nämlich 25, an, welche dem Punkt 5 entsprechen. Aus einer Lösung, welche diese beiden Salzmengen enthielt, krystallisierte, wie vorausberechnet war, als erstes Salz Kaliumsulfat aus, und in der That liegt der Punkt 5 im Felde dieses Salzes.

6. Krystallisation. Nehmen wir Punkt 6 auf Fig. 9, ziehen wir die beiden Parallelen und messen wir die Entfernungen der Schnittpunkte wie oben aus. Wir finden, er entspricht 20 Molekülen K_2SO_4 und 31 Molekülen $MgCl_2$. Eine Lösung von dieser Zusammensetzung gab als erstes Salz Schönit, in dessen Feld sich auch der Punkt 6 befindet.

7. Krystallisation. Nehmen wir schliesslich noch Punkt 7. Verfahren wir wie früher. Eine Lösung, die 15 Moleküle K_2SO_4 und 55 Moleküle $MgCl_2$ enthält, und welche durch den Punkt 7 dargestellt wird, gab als erstes Salz Schönit, in dessen Feld sich dieser Punkt 7 befindet.

B. Die Ausscheidung des zweiten Salzes.

Prinzip. Nachdem sich eine gewisse Quantität des ersten Salzes ausgeschieden hat, tritt das zweite auf. Bei dieser Konzentrationsänderung bewegt man sich offenbar in dem Felde des Salzes, das sich ausgeschieden hat, entlang, bis eine Grenzlinie erreicht wird, und dann tritt das zweite Salz auf, und zwar dasjenige, dessen Feld durch diese Linie von dem ersten Feld getrennt wird.

Die betreffende Konstruktion ist einfach, falls man bei dieser Einengung in den betreffenden, durch die Axen des $MgSO_4$ und K_2Cl_2 resp. die des $MgCl_2$ und K_2SO_4 gelegten Ebenen bleibt, also, falls bei einer Lösung, die aus $MgSO_4$ und KCl hergestellt ist, eins dieser beiden

Salze zuerst auftritt, oder bei einer Lösung, die aus $MgCl_2$ und K_2SO_4 hergestellt ist, eins dieser beiden letzteren Salze zuerst auskrystallisiert.

Für diesen Fall dürften wohl folgende beiden Beispiele genügen:

a. Versuch mit Magnesiumsulfat und Chlorkalium.

Nehmen wir als Beispiel die oben erwähnte Lösung, welche durch Punkt 1 dargestellt wird. Dieser Punkt befindet sich in Fig. 7 auf der Magnesiumsulfat-Axe und ist dort auch als Punkt 1 bezeichnet. Wir haben oben gesehen, dass sich zuerst Magnesiumsulfat ausscheidet, und hierdurch bewegt sich der Punkt 1, einer Abnahme dieses Salzes entsprechend, nach rechts und gelangt dadurch an die Grenze des Schönitfeldes. In der That wurde nach der Ausscheidung von Magnesiumsulfat $+ 7aq$ das Auskrystallisieren des Schönits als zweites Salz beobachtet.

b. Versuch mit Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat.

Nehmen wir noch ein Beispiel mit einer aus diesen beiden Salzen, Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat, dargestellten Lösung, und zwar die durch den Punkt 5 in den Fig. 7 und 9 repräsentierte. Wir haben oben gesehen, dass sich Kaliumsulfat zuerst ausscheidet; nun befindet sich dieser Punkt 5 in der Fig. 7 auf der Magnesiumchlorid-Axe, und durch die Ausscheidung von Kaliumsulfat verschiebt er sich, entsprechend einer Abnahme an diesem Salze, dieser Axe entlang senkrecht nach oben und gelangt so an das Schönitfeld, und dieses Salz war auch das zweite, das auskrystallisierte.

Komplizierter ist die Vorausberechnung, wenn aus einer Lösung, die aus Chlorkalium und Magnesiumsulfat dargestellt ist, nicht eins von diesen beiden Salzen, oder aus einer Lösung, die aus Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat hergestellt ist, nicht eins dieser beiden letzteren Salze auskrystallisiert. Ich will hierauf an dieser Stelle nicht näher eingehen, sondern mich zum letzten Teile wenden.

Die Umwandlung.

Zum Schluss will ich hier noch an einem Beispiel zeigen, wie derartige Lösungsversuche zur Erklärung von Umwandlungen dienen können.

Ein Dilatometer[1]) ist bekanntlich einem grossen Thermometer ähnlich, das unten in dem Gefässe die zu untersuchende Substanz enthält und dessen übriger Raum und ein Teil der Kapillare mit Petroleum angefüllt ist, dessen Stand man an einer aufgestellten Skala abliest. Beim

[1]) Näheres über das Dilatometer unter anderen: Diese Zeitschr. 1, 171.

Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur steigt das Niveau des Petroleums um eine Anzahl Skalenteile und wird bald konstant. Findet eine Umwandlung statt, so dauert es lange, bis das Niveau konstant wird, und die Änderung ist in der Regel bedeutend abweichend von der regelmässigen.

Ein solches Dilatometer wurde mit einem Gemisch von Chlorkalium und Magnesiumsulfat + 7*aq* gefüllt. Beim Erhitzen desselben zeigte es sich, dass bei ungefähr 29·6° eine Umwandlungstemperatur liegt. Die genauere Untersuchung für andere Temperaturen wurde vorläufig aufgeschoben, um dieses Resultat zunächst zu verfolgen.

Die Untersuchung dieses einen Übergangspunktes genügt insofern, als hierdurch der Weg gezeigt ist, welchen man eventuell für die anderen Temperaturen oder für ähnliche Fälle einzuschlagen hätte.

Um genauer zu bestimmen, dass die Temperatur bei 29·6° liegt, war so verfahren worden, dass ein Dilatometer, bei welchem die Umwandlung noch nicht vollständig vollzogen war, einige Grade abgekühlt wurde, bis das Petroleum dauernd zu sinken anfing, und dann wieder erhitzt wurde, bis es dauernd stieg. Zwischen diesen beiden Temperaturen liegt die Umwandlungstemperatur; man muss aber diese Versuche mehrere Male wiederholen, dadurch sinkt die Temperatur etwas, so dass schliesslich 29·6° als die Temperatur gefunden wurde, oberhalb welcher das Niveau des Petroleums dauernd steigt, und unterhalb welcher es dauernd sinkt. Es war nun zunächst die Frage zu beantworten, was bei dieser Temperatur geschieht, und um dieses zu entscheiden, sind zunächst die oben beschriebenen Lösungsversuche angestellt worden.

Infolge der bei der Besprechung der Phasenregel vorausgeschickten Erklärungen kann ich mich hier kurz fassen. Betrachten wir noch einmal Figur 7. Es sind dort 5 Punkte bezeichnet als XII, XIII, XIV, XV, XVI, bei denen drei Salze auf dem Boden liegen und drei Löslichkeitskurven sich schneiden. Bei der Übergangstemperatur müssen zwei dieser fünf Lösungen ineinander übergehen, wie früher erklärt worden ist (vgl. Fig. 4, S. 467), d. h. es müssen zwei dieser fünf Punkte zusammenfallen, was durch Schneiden der betreffenden Löslichkeitskurven bedingt ist. Es wurde nun zunächst vermutet, dass bei dieser Umwandlungstemperatur das Schönitfeld und das Karnallitfeld sich berühren. Aber die ersten Lösungsversuche ergaben, dass die beiden betreffenden Punkte (XIII und XV) bei 25° noch so weit auseinander liegen, dass sie bei 29·6° noch nicht zusammenfallen können.

Bei der Untersuchung, welches dann die Umwandlung sei, wurde dann gefunden, dass Magnesiumsulfat + 6*aq* entsteht, und dass zwischen

den Punkten XIII und XV noch der Punkt XIV liegt, wo drei Felder, nämlich die von Chlorkalium, von Magnesiumsulfat + $7aq$ und von Magnesiumsulfat + $6aq$ zusammenstossen. Nun liegen dieser neue Punkt XIV und der Punkt XV schon bei 25° so nahe bei einander, dass sie bei 29·6° zusammenfallen können. Es könnte der Nachweis geführt werden, dass dieses die beobachtete Umwandlung ist, indem die beiden in Frage kommenden Löslichkeitsversuche bei 29.6° wiederholt würden; die Analysen von beiden Lösungen müssten dann dieselben Zahlen geben und somit ihre Identität zeigen. Aber die Fehler dieser Versuche sind zu gross, als dass sie einen scharfen Beweis dafür liefern könnten. Es wurde daher auf Grund der folgenden Betrachtung ein Tensimeterversuch angestellt.

Aus den Löslichkeitsversuchen liegt die Vermutung nahe, dass die Umwandlung auf dem Zusammenfallen der Punkte XIV und XV beruhe, und der Grund hiervon würde darin liegen, dass oberhalb der Umwandlungstemperatur das Magnesiumsulfat mit $7aq$ nicht in Berührung mit der an Chlorkalium, Magnesiumsulfat und Schönit gesättigten Lösung bestehen kann.

Dieses kann aber der Tensimeterversuch entscheiden, weil dann unter diesen Umständen $MgSO_4 + 7aq$ oberhalb der Umwandlungstemperatur eine grössere Tension haben muss als die oben genannte gesättigte Lösung.

Das Tensimeter und sein Gebrauch ist schon von Frowein[1]) beschrieben worden, so dass ich hierauf nicht näher einzugehen brauche.

Diese eine Kugel des Tensimeters wurde mit Magnesiumsulfat + $7aq$, die andere mit einem angefeuchteten Gemisch von Magnesiumsulfat + $7aq$, Chlorkalium und Schönit gefüllt. Beim Beginn des Versuches stand das Öl im Verbindungsschenkel auf der Seite, wo sich das Magnesiumsulfat allein befand, höher, als auf der anderen Seite. Beim Erhitzen sank das Niveau, bis es bei 29·8° ebenso hoch stand, wie auf der anderen Seite, und bei höherer Temperatur sank es noch weiter herab.

Die Temperatur 29·8°, wo die Dampfspannungen gleich sind, stimmt gut mit der durch das Dilatometer für die Umwandlung (29·6°) gefundenen überein. Das Magnesiumsulfat + $7aq$ hat also bei gewöhnlicher Temperatur eine geringere, bei 29·8° eine gleiche und über 29·8° eine grössere Dampfspannung als die an Chlorkalium, Schönit und Magnesiumsulfat gesättigte Lösung. Das Magnesiumsulfat + $7aq$ wird also

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 5.

über 29·8° als solches neben dieser gesättigten Lösung nicht bestehen können, sondern an dieselbe Wasser abgeben müssen, ähnlich, wie eine Substanz im Exsikkator an die Schwefelsäure ihr Wasser abgiebt. Es geht daher oberhalb 29·8°, in Berührung mit der genannten Lösung, vollständig in Magnesiumsulfat + 6*aq* über, während bei der Umwandlungstemperatur selbst sowohl Magnesiumsulfat mit 7*aq* als auch mit 6*aq* neben der an Schönit, Chlorkalium und Magnesiumsulfat gesättigten Lösung bestehen können, während unterhalb 29·8° andererseits das Magnesiumsulfat + 6*aq*, in Berührung mit dieser Lösung, unter Wasseraufnahme sich in Magnesiumsulfat + 7*aq* verwandeln wird. Und dieser Vorgang findet eben in den Fig. 7 und 8 seinen Ausdruck darin, dass bei 29·8° die Punkte XIV und XV zusammenfallen, d. h. dass bei dieser Temperatur ein Punkt existiert, wo vier Felder, nämlich die des Schönits, Chlorkaliums, Magnesiumsulfats + 7*aq* und Magnesiumsulfats + 6*aq* zusammenstossen.

Auf diese Weise sieht man, wie die Lösungsversuche, selbst in komplizierten Fällen, eine richtige Andeutung zur Erklärung beobachteter Umwandlungen geben können.

Im Vorhergehenden war ausserdem gezeigt worden die Anwendung der Lösungsversuche zur Bestätigung der Phasenregel und zur Vorausberechnung, welche Salze bei einem bekannten, aber beliebigen Gehalt an Magnesium, Kalium, Chlor und Schwefelsäure, in neutraler Salzform, auskrystallisieren. Hieraus sieht man das theoretische und praktische Interesse, das derartige systematisch angestellten Lösungsversuche haben können.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, Herrn Prof. J. H. van't Hoff für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine gütige Unterstützung bei derselben meinen lebhaften Dank auszusprechen.

Amsterdam, im Dezember 1893.

Prioritätsreklamation gegenüber Herrn E. Colot und Herrn S. Young, betreffend das Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen.

Von

Ulrich Dühring.

Im März 1892 hat Herr Edmond Colot durch Vermittelung des bekannten Physikers L. Cailletet der Pariser Akademie folgendes Gesetz als seine Entdeckung vorgelegt (Compt. rend. **114**, 653):

„Zwischen den zu gleichem Druck gehörenden Temperaturen t und ϑ der gesättigten Dämpfe zweier beliebiger Flüssigkeiten (korrespondierenden oder isobaren Temperaturen) besteht eine Beziehung $t = A\vartheta + B$, in der A und B zwei Konstanten sind, deren Werte von der Natur der fraglichen Flüssigkeiten abhängen."

Alsbald darauf, nämlich im Oktober desselben Jahres, hat Herr Sydney Young (Philosophical Magazine **34**, 510; diese Zeitschrift **11**, 285) die Veröffentlichung des Herrn Colot zum Gegenstand einer Besprechung gemacht und dabei zu zeigen versucht, dass eine der in den Jahren 1885—1887 von ihm gemeinschaftlich mit Herrn W. Ramsay vorgeschlagenen sechs Annäherungsformeln für die zwischen korrespondierenden Siede- oder Dampftemperaturen bestehende Beziehung (diese Zeitschrift **1**, 250) besser sei als die obige Formulierung.

Demgegenüber erlaube ich mir nun, auf folgende Thatsachen aufmerksam zu machen:

1. Das von Herrn Colot als ein angeblich neues vorgebrachte Gesetz unterscheidet sich in keiner Weise von dem vor mehr als sechzehn Jahren von mir aufgefundenen, zuerst in der Schrift meines Vaters „Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie" (erste Folge; Leipzig 1878) veröffentlichten „Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen". Die damals sowie 1880 in Wiedemanns Annalen (**11**, 164) von mir gegebene Gleichung $t' = r + qt$ ist mit derjenigen des Herrn Colot bis auf den äusserlichen und gänzlich bedeutungslosen Umstand, dass dieselben Grössen bei ihm mit den Buchstaben t, ϑ, A, B statt mit t', t, q, r bezeichnet sind, einunddieselbe.

Hiermit soll jedoch nur gesagt sein, dass die Veröffentlichung Herrn Colots positiv nichts enthält, was wir, mein Vater und ich, nicht bereits in jener Schrift von 1878 ausgesprochen hätten; acht andere Formulierungen desselben Gesetzes nebst mancherlei theoretischen und praktischen Anwendungen, die zugleich mit dem Gesetz noch ausserdem durch uns geliefert wurden, sind bei Herrn Colot nicht zu finden. Auch habe ich in jener Schrift ausser den Konstanten meines Gesetzes Bestätigungstabellen geliefert, während Herr Colot es bis jetzt seinen Lesern überlassen hat, sich durch eigne Rechenmühe von der Wahrheit des Gesetzes zu überzeugen, was nicht so leicht ist, zumal seine Konstantentafel Verwechselungen und Irrtümer enthält.

2. Herr Colot führt das fragliche Gesetz mit der Bemerkung ein, dass er es bereits im März 1881 der Pariser Akademie in einem versiegelten Schreiben übergeben habe. Dies würde aber grade vier Monate nach meiner ausführlichen Beschreibung des Gesetzes auch in den Compt. rend. eben jener Akademie (**91**, 980) gewesen sein, zu der ich durch die in dem nämlichen Jahre (1880) stattgefundene Veröffentlichung des Gesetzes als angeblicher Entdeckung eines Herrn Paul de Mondesir (Compt. rend. **90**, 360, 528, 1158 und 1423) veranlasst worden war.

Meine Reklamation gegen Herrn Mondesir wird der Leser auch noch, und zwar ohne die Abänderungen, die an der französischen Übersetzung derselben seitens der Akademie vorgenommen wurden, im „Chemischen Centralblatt“ (Dezember 1880) wortgetreu abgedruckt finden. Das Ausführlichste über diese Angelegenheit kann jedoch aus der Anfang 1886 erschienenen, von meinem Vater und mir gemeinschaftlich verfassten Schrift „Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie; zweite Folge; Leipzig, O. R. Reisland“ entnommen werden. Nebenbei sei bemerkt, dass in dem betreffenden elften Kapitel dieser Schrift die gleichfalls dahin gehörigen Siedegesetzformulierungen der Herren Ramsay und Young nur deshalb keine Berücksichtigung finden konnten, weil uns von deren eben erst beginnenden Publikationen noch nichts zu Gesicht gekommen war.

3. Mein Gesetz ist überdies, und zwar vornehmlich in der Fassung $t' = r + qt$, um die es sich hier handelt, einigemale auch von dagegen polemisierenden Gelehrten angeführt worden, insbesondere von den Herren van der Waals, O. Schumann und G. Kahlbaum; und die betreffenden Abhandlungen und Schriften sind auch Herrn S. Young nicht unbekannt geblieben, wie aus dem Umstande hervorgeht, dass er in Bezug auf diese Abhandlungen und Broschüren, zur Prüfung oder Erläuterung der darin enthaltenen Spezialien, wiederholt Aufsätze in ver-

schiedenen englischen und auch in deutschen Zeitschriften veröffentlicht hat. Es möge noch besonders darauf hingewiesen sein, dass das Thema jedes dieser Youngschen Artikel genau dasjenige war, angesichts dessen die drei oben genannten Abhandlungsverfasser eine beiläufige Erwähnung des von mir aufgestellten Gesetzes nicht umgehen zu dürfen glaubten. Namentlich ist dies bezüglich einer Abhandlung des Herrn O. Schumann in Wiedemanns Annalen (**12**, 40) der Fall, welche grade in ihrem Schlussresumé auf S. 62—64 mein Gesetz einer ausführlicheren Erörterung unterzieht. Die hierbei vorgebrachten Einwände gegen das Zutreffen des Gesetzes widerlegten die Herren Ramsay und Young in ihrem speziell den Ergebnissen des Herrn Schumann gewidmeten Memoire (Phil. Mag. **22**, 37; vgl. hiezu auch Journ. of the Chem. Soc. **63**, 1258) zwar nicht explicite; wohl aber enthielten ihre Folgerungen aus dessen Beobachtungen implicite eine Widerlegung seiner Ausstellungen, indem sie die Gültigkeit des dabei als ihre eigne neue Entdeckung auftretenden Gesetzes für 378 Flüssigkeitspaare nachwiesen und bei 28 andern durch Geltendmachung ihrer vierten, von meinem Gesetz nur wenig abweichenden Formulierung indirekt mehr als 50 % der von Herrn Schumann hervorgehobenen Abweichungen in das Gebiet der Beobachtungsfehler verwiesen.

4. Herr Young hat in seinen früheren Veröffentlichungen der von ihm jetzt aufs neue empfohlenen Formel niemals diejenige Bedeutung und Tragweite zugeschrieben, die er nunmehr gegenüber dem Gesetz des Herrn Colot, d. h. gegenüber meinem Gesetz, für dieselbe in Anspruch nimmt. Gemeinschaftlich mit Herrn Ramsay hatte er sie nicht nur als eine Annäherungsformel bezeichnet, sondern überdies ihre Anwendung auf Drucke über 5 m Quecksilberhöhe ausgeschlossen wissen wollen (diese Zeitschr. **1**, 239). Andernfalls hätte ich schon damals mich bemüht, auch gegen die Herren Ramsay und Young meine Priorität zu wahren, da ja ich ein mit den Erfahrungsthatsachen vereinbares Gesetz für korrespondierende Siedetemperaturen zuerst nachgewiesen hatte, gegenüber welchem die sechs von ihnen vorgebrachten Formeln gewissermassen nur als modifizierte mathematische Fassungen der in meiner Auffindung enthaltenen Wahrheit angesehen werden konnten. Zwar weichen die nach diesen Formeln berechneten Siedetemperaturen von den nach meinem Gesetz berechneten um einige Grade oder Zehntelgrade ab; aber nur mittels des genausten und die weitesten Temperaturintervalle umfassenden Beobachtungsmaterials kann eine gesonderte Prüfung meines Gesetzes einerseits und jener Formeln andererseits bewerkstelligt werden. Hiervon abgesehen, glaube

ich alles, was die Herren Ramsay und Young an experimentellen Beweisen anscheinend zu gunsten ihrer Aufstellungen selbst geliefert oder herbeigezogen haben, als der Gültigkeit meines Gesetzes zustattenkommend ansehen zu dürfen; hierzu rechne ich auch die auf neue Experimente gegründete Polemik ihres Anhängers A. Richardson gegen H. Landolt im Journal of the Chemical Society (**49**, 769) und die Zugeständnisse Herrn Landolts selbst in der vorliegenden Zeitschrift (**11**, 633—644). Überdies fällt das erste von den Herren Ramsay und Young veröffentlichte Siedegesetz für chemisch verwandte Stoffe mit dem S. 87 der 1878 erschienenen Schrift meines Vaters erörterten Spezialfall meines Korrespondenzgesetzes genau zusammen. Die übrigen fünf, von den Herren Ramsay und Young konstruierten Ausdrücke für die Beziehung zwischen korrespondierenden Siedetemperaturen weichen unter sich zwar nicht viel, aber doch grade nicht weniger ab, als sie sich von ihrem Vorgänger, nämlich meinem Gesetz, unterscheiden. Ich konnte daher nicht erwarten, dass sieben Jahre später eine und, wie ich leicht zeigen könnte, die am meisten misslungene dieser Formeln von Herrn Young wieder hervorgesucht werden würde, um sie noch gar zum Massstab der Genauigkeit des (von ihm als das Colotsche bezeichneten) Gesetzes zu machen und um eine Theorie von dessen Abweichungen darauf gründen zu wollen.

5. Mein Gesetz soll — auch bei den Herren Mondesir und Colot — eine allgemeine und überall gleichartige Beziehung zwischen den Siedetemperaturen aller Stoffe vorstellen; Herrn Youngs Formel

$$\frac{t'+273}{t+273} = \frac{s'+273}{s+273} + c(t-s)$$

will aber die korrespondierenden Temperaturen zu parabolischen, also bald rationalen, bald irrationalen Funktionen voneinander machen und kann deshalb nicht auf jedes beliebige Flüssigkeitspaar angewendet werden, ohne gegen die Gesetze der Algebra zu verstossen (vergl. eine Youngsche Abhandlung im Journal of the Chemical Society **59**, 633). Der zweiten und dritten der von den Herren Ramsay und Young veröffentlichten Formeln kann man diesen Vorwurf zwar nicht machen; aber die zweite ist bereits, als ungenau, von ihnen selbst aufgegeben worden; für die dritte

$$\frac{t'+273}{t+273} = \frac{s'+273}{s+273} + c(t'-s')$$

haben sie noch keine Bestätigungstabellen zu liefern versucht; ich habe

indessen bei rechnerischer Prüfung gefunden, dass die darin enthaltene „Konstante“

$$c = \frac{\frac{273+t'}{273+t} - \frac{273+s'}{273+s}}{t'-s'} = \frac{\frac{t'-s'}{t-s} - \frac{273+s'}{273+s}}{\frac{t'-s'}{t-s}(273+t)},$$

wenn sie für verschiedene Temperaturabstände oberhalb und unterhalb des Normalsiedepunktes berechnet wird, sich fast überall viel weniger konstant verhält, als der korrespondierende Wert meines spezifischen Faktors $q = \frac{t'-s'}{t-s}$. Bei diesen Berechnungen, die hier einzeln aufzuführen der Raum nicht gestattet und in welchen die Experimentaldaten über etwa zwanzig Flüssigkeiten (u. a. Quecksilber, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure) Verwendung finden konnten, habe ich für t stets die der Temperatur t' korrespondierende Siedetemperatur eines und desselben Stoffes, nämlich des Wassers, gewählt und $s = 100^0$ gesetzt; denn mit willkürlich ausgewählten Stoffkombinationen würde man finden und beweisen können, was man wollte. Wenn aber auf Grundlage guten Beobachtungsmaterials und unverdächtiger Prüfungsmethoden der Gegenbeweis geführt werden könnte, dass jene Grösse c sich unter denselben Umständen durchgehends um geringere Quoten ändert, als mein q, so müsste in der That die Ramsay-Youngsche Formel, in Vergleichung mit meinem Gesetz, als ein verbesserter Ausdruck für die zwischen den korrespondierenden Siedetemperaturen verschiedener Stoffe bestehende funktionelle Beziehung anerkannt werden. Von der Unmöglichkeit einer derartigen Nachweisung haben aber wohl die Herren Ramsay und Young selbst die beste Kenntnis; denn schon vor sieben Jahren fanden sie es nötig, ihrer zweiten und vierten Formel noch je eine Konstante einzufügen, wodurch ihre fünfte und sechste Formel entstanden (diese Zeitschr. **1**, 251). Derartige konstantenreiche Formeln könnte ein mathematisch Geübter wohl zu ganzen Dutzenden anfertigen; auch haben z. B. englische und schwedische Gelehrte in der That es nicht versäumt, noch mehrere „Beziehungen“ dieser Art herauszurechnen, und überdies durch ihr Beispiel gelehrt, wie auch manche von den zahlreichen empirischen Interpolations-, Extrapolations- und Rekursionsformeln für die Beziehung zwischen Siededruck und Temperatur zur Ableitung solcher vermeintlicher Korrespondenzgesetze (durch Aufstellung für zwei Stoffe und Elimination des Druckes) gute Dienste leisten.

6. Hinsichtlich der einer angeblichen Unexaktheit meines Gesetzes schuldgegebenen Abweichungen, die sich bald als Differenzen zwischen den beobachteten und den nach dem Gesetz berechneten Temperaturen oder Drucken, bald in Gestalt einer Veränderlichkeit des aus den Beobachtungen sich ergebenden scheinbaren spezifischen Faktors $q = \frac{t' - s'}{t - s}$ kundgeben, möge hier Folgendes Platz finden:

Sind diese Abweichungen stark oder unregelmässig, so müssen sie als sicheres Symptom der Ungenauigkeit der betreffenden Beobachtungsreihe angesehen werden, und das überall sonst bewährte Gesetz ist ein Hilfsmittel, derartige Beobachtungen zu prüfen und zu sichten. Es ist hier nicht möglich, die zahlreichen Beispiele aufzuführen, in denen mit meinem Gesetz nicht vereinbare Messungen von Dampfdrucken später durch andere Beobachtungen widerlegt oder wenigstens in Frage gestellt wurden, oder schon von vornherein Sachkennern oder selbst ihren eignen Urhebern verdächtig erschienen. Zwar giebt es auch ungeprüfte und unbestätigte Experimentalergebnisse noch in grosser Masse; in Bezug auf diese dürfte es aber, angesichts des umfangreichen, zur Bestätigung meines Gesetzes geeigneten Beobachtungsmaterials, doch wohl sicherer sein, den Grad ihrer Genauigkeit an meinem Gesetz zu messen, als Ausnahmen von dessen Geltung darin finden zu wollen. Ich sage: Ausnahmen; denn ein durchgängiges Nichtzusammentreffen des Gesetzes mit den Thatsachen (etwa wie beim Daltonschen Siedegesetz) kann unmöglich auch nur mit einem Schein von Recht behauptet werden. — Diese letzteren Bemerkungen wären zwar in Bezug auf Herrn Young und seine Vergleichungstabelle (Philosoph. Magaz. **34**, 514) überflüssig gewesen; denn da er für eine mit meinem Gesetz beinahe identische Formel eintrat, konnte eine eigentliche und konsequente Bestreitung desselben von ihm nicht unternommen werden; aber im Hinblick auf andere, die jetzt, wo meine Auffindung wieder einmal ein wenig Beachtung findet, die alten Scheingründe dagegen erneuern möchten, hielt ich eine Erinnerung an das Vorhandensein minderwertigen Beobachtungsmaterials hier für erforderlich.

Wenn dagegen die obenbezeichneten Abweichungen den Charakter von Differenzen zweiter Ordnung haben und die Beobachtungsmethoden auch sonst zuverlässig sind, so wird dadurch weder der wesentliche Inhalt des Gesetzes, noch der Begriff des spezifischen Faktors aufgehoben, sondern im Gegenteil ein höherer Grad von Genauigkeit in der Anwendung des Gesetzes ermöglicht. Denn das letztere ist in seiner allgemeinsten mathematischen Fassung

$$t' = s' + q(t - s)$$

in keinem Sinne eine Annäherungsformel, sondern gleich der bekannten kalorimetrischen Gleichung

$$Q = c(t_2 - t_1)$$

in aller Strenge gültig, wenn man für q den aus den Beobachtungen erhaltenen Wert des mittleren spezifischen Faktors zwischen den Temperaturen s' und t' einsetzt — analog wie jene Gleichung die Wärmeaufnahme Q ganz genau giebt, wenn man unter c die mittlere Wärmekapazität zwischen den Temperaturen t_1 und t_2 versteht. Auch hinsichtlich der Grösse können die wahren Änderungen des spezifischen Faktors mit denjenigen der spezifischen Wärme verglichen werden, weil sie eben in beiden Fällen sekundärer Art sind. Auf die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins solcher wirklicher Variationen der spezifischen Faktoren habe ich bereits in den Jahren 1880 und 1886 andeutungsweise hingewiesen, natürlich unter Protest gegen die Auslegung blosser Experimentalfehler als solcher Veränderungen. Die scheinbaren Variationen sind oft nicht bloss grösser als die wirklichen, sondern sogar von entgegengesetztem Zeichen, so dass z. B. bei den Landoltschen Experimentalergebnissen noch eine Kleinigkeit mehr, als ihre Abweichung von meinem Gesetz, sich als Beobachtungsfehler herausstellt.

Herr Young setzt jedoch bei seiner Prüfung des dem Herrn Colot zugeschriebenen Gesetzes unrichtigerweise voraus, der spezifische Faktor müsse eine ganz genaue Konstante innerhalb der grössten Druckintervalle bleiben, wenn das Gesetz richtig sein solle. Eine absolute Konstanz ist, wie von mir, so auch von Herrn Colot nicht behauptet, vielmehr das Gegenteil angedeutet worden; zwischen wahren und scheinbaren Abweichungen von der genauen Konstanz hat er, gleich seinem Vorgänger, dem oben erwähnten Herrn Mondesir, jedoch nicht zu unterscheiden gewusst. Zu einer solchen Unterscheidung habe aber ich den Anfang gemacht, indem ich 1886 noch ausdrücklich auf die unzweideutige Verschiedenheit des spezifischen Faktors oberhalb und unterhalb der Schmelztemperatur hinwies. Nebenbei bemerkt kann für diese letztere, von mir auf deduktivem Wege bewahrheitete Folgerung aus meinem Gesetz die beste Bestätigung aus Regnaults Experimenten am Cyanchloriddampf entnommen werden. Die Gesetze aber, nach denen die allmählichen (und in engen Grenzen verbleibenden) Änderungen des spezifischen Faktors mit Druck oder Temperatur vor sich gehen, konnte ich aus Mangel an hinreichend genauem und zugleich umfassendem Experimentenmaterial, sowie, weil die zugehörige Theorie von mir noch nicht hinreichend ausgebildet war, damals noch nicht

erforschen. Die Aufschlüsse, die ich hierüber, zur Ergänzung des in meiner letzten Veröffentlichung, der oben citierten zweiten Folge der „Neuen Grundgesetze", bereits Enthaltenen heute zu geben wüsste, hier darzulegen, verbieten mir die Grenzen eines wesentlich Reklamationszwecken dienenden Artikels, und müssen daher dieselben einer umfassenderen Veröffentlichung vorbehalten bleiben. Dabei wird sich auch manches andere auseinandersetzen und durch weitere Gründe bestätigen lassen, was hier nur in kürzester Thatsächlichkeit ausgesprochen werden konnte. Die hier beabsichtigten reklamatorischen Nachweisungen sind aber davon in ihrem Hauptziel unabhängig, und zur Hebung etwaiger Zweifel in Beziehung auf diese dürfte die Untersuchung der hier angegebenen Quellen genügen. Dem kundigen Leser wird es nach alledem wohl einleuchten, wo der ursprüngliche, mit zureichenden Experimental- und Rechnungsbelegen bewahrheitete Gesetzestypus für das zu finden sei, was seit ca. 15 Jahren über das fragliche Thema ans Licht getreten.

Neuendorf bei Potsdam, 4. Februar 1894.

Über
die Bestimmung kleiner Dissociationsspannungen, speziell krystallwasserhaltiger Salze.

Von

C. E. Linebarger.

Betrachten wir einen Körper A, dissociierbar in die Komponenten a, a_1, a_2 .... und a', a_1', a_2', ... mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht, in welcher bloss die Komponenten a, a_1, a_2, ... löslich sind; das System sei in geschlossenem Gefäss und bei konstanter Temperatur. Die löslichen Dissociationsprodukte lösen sich auf, und diejenigen, die merklich flüchtig sind, gehen auch zum Teil in den Dampfzustand über. Die Partialdrucke dieser Bestandteile müssen, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, deren Dissociationsspannungen in dem Körper A gleich sein; denn „wenn zwei Phasen bezüglich einer bestimmten Reaktion bei einer gewissen Temperatur mit einer dritten im Gleichgewicht sind, so sind sie bei derselben Temperatur bezüglich jener Reaktion auch miteinander im Gleichgewicht“ (Satz von der Vertretbarkeit der Phasen. Nernsts Theoretische Chemie, pag. 523). Wenn die Molekulargrösse eines Dissociationsproduktes in Lösung und im Dampfzustande dieselbe ist, so wird sein Dampfdruck proportional seiner Konzentration in der Lösung sein (Henrysches Gesetz). Wenn dies nicht der Fall ist, so hört nach den Verteilungsgesetzen die Proportionalität auf.

Wenn also der Partialdruck eines Dissociationsproduktes für Lösungen desselben bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen bekannt ist, so ist es möglich, wenn man das Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel und den obiges Dissociationsprodukt gebenden Körper bei bestimmter Temperatur hergestellt hat, die Dissociationsspannung des letzteren aus einer Bestimmung seiner gelösten Menge zu entnehmen.

Zur Erläuterung dieser Bemerkungen sei das folgende Beispiel angeführt. Der dissociierbare Körper sei ein krystallwasserhaltiges Salz, und die damit in Berührung stehende Flüssigkeit Äthyläther. Die Dissociationsprodukte des Salzes sind Wasser und ein wasserärmeres Hydrat, dessen Wassergehalt zu kennen nicht nötig ist, wenn nur gleichzeitig das höchste Hydrat zugegen ist. Die zwei Hydrate seien in Äther unlöslich, während das Wasser darin bekanntlich beschränkt löslich ist. Bei einer bestimmten Temperatur wird das höchste Hydrat Wasser abgeben, dessen Menge seiner Dissociationsspannung im Hydrate entspricht. Wenn wir nun den Partialdruck des Wasserdampfes in Lösungen von Wasser in Äther kennen, so wird eine Bestimmung der gelösten Wassermenge uns die Dissociationsspannungen geben. Nach einer von Nernst[1]) entwickelten Formel kann man den Partialdruck des Wasserdampfes für ätherische Lösungen berechnen.

Nach einem zweiten Verfahren kann man auch den Partialdruck des Wasserdampfes bestimmen dadurch, dass man krystallwasserhaltige Salze von bekannter Dissociationsspannung in Berührung mit Äther bringt und die Menge Wasser, die sich auflöst, bestimmt. Wenn eine genügende Anzahl solcher Salze auf diese Weise untersucht sind, so kann man eine Kurve zeichnen, aus welcher man für nichtuntersuchte Salze die zugehörigen Dissociationsspannungen entnehmen kann. Leider giebt es nur wenige krystallwasserhaltige Salze, deren Spannungen gut bestimmt sind, und zwar verdanken wir die genauesten Beobachtungen auf diesem Gebiete dem holländischen Forscher P. C. F. Frowein[2]).

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Nernst habe ich die Prüfung dieser Methode, auf die bereits in seinem Lehrbuch der Theoretischen Chemie, pag. 524, hingewiesen wurde, unternommen.

Ein bequemes und ziemlich genaues Hilfsmittel, um kleine Mengen Wasser in Äther zu bestimmen, ist der Beckmannsche Siedeapparat. Wenn man Wasser zu siedendem Äther zufügt, so wird der Siedepunkt erniedrigt. Ein und dieselbe Siedepunktsdepression ist immer durch ein und dieselbe Quantität Wasser verursacht, so dass, wenn man ein krystallwasserhaltiges Salz in siedenden Äther bringt, der Siedepunkt nach Massgabe der abgespaltenen Wassermenge erniedrigt wird.

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 136. 1891.

[2]) Dissertation Leyden 1887; Auszug: Diese Zeitschr. 1, 5. 1887.

Siedepunktserniedrigungen der Lösungen von Wasser in Äther[1]).

Drei Bestimmungen sind schon von Beckmann[2]) gemacht[3]). Meine Bestimmungen wurden folgendermassen ausgeführt: eine bestimmte Menge Äther befand sich im Siedegefäss des Beckmannschen Apparates[4]) und zu dieser wurde eine gewogene Menge Wasser hinzugebracht. Da sich die Beckmannsche Pipette zur genauen Ausmessung so geringer Mengen als nicht geeignet erwies, so wurde das Wasser in kleinen, ca. 3 cm langen, beiderseits offenen, in der Mitte verjüngten Glasröhrchen eingewogen. Um das Ausfliessen des Wassers aus den Glasröhrchen zu verhindern, wurden die Ränder derselben sehr schwach angefettet[5]). Ein Verlust von Wasser war bei Verwendung dieser Röhrchen durch die in denselben wirkenden Kapillaritätskräfte vollständig ausgeschlossen. Um die Gegenwart von Wasser im Siedegefäss gänzlich auszuschliessen, ist es nötig, dass die folgenden Vorsichtsmassregeln auf das peinlichste eingehalten werden. Die auf etwa 150—200° erhitzten Glasperlen werden in dem sorgfältigst getrockneten Siedegefässe derart verteilt, dass dasselbe durch diese gut durchwärmt wird; durch das so erhitzte Gefäss wird zur Vertreibung etwa vorhandenen Wasserdampfes ein Strom heisser trockener Luft durchgetrieben. Gleich nach dieser Operation wird das getrocknete Thermometer in dem Siedegefäss befestigt und dieses nach Verkorkung des Seitentubus gewogen; danach wird die nötige Menge Äther eingebracht und wieder gewogen, und schliesslich das Siedegefäss mit dem Kühler verbunden. Um einem Verlust an Äther völlig aus dem Wege zu gehen, war der Kühler mit einem Chlorcalciumröhrchen verbunden, welches so konstruiert war, dass die Luft durch eine äthergesättigte Atmosphäre entweichen musste. Diese Bedingung wurde dadurch erfüllt, dass das Chlorcalciumrohr an seinem in den Kühler eingesenkten Ende zugeschmolzen und in der Höhe von ca. 3 cm

[1]) Der zu diesem Versuche benötigte Äther wurde aus einem käuflichen Präparate durch 25—30maliges Ausschütteln mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium, zweimaliges Ausschütteln mit Quecksilber und Destillieren über Phosphorpentoxyd dargestellt. Der so gereinigte Äther zeigte den Siedep. 34·4° (korr.) bei 750 mm, und wurde über Natrium aufbewahrt.

[2]) Vergl. Nernst, diese Zeitschr. 8, 134. 1891.

[3]) Durch einen Druckfehler steht für den zweiten Wert von t —0·206, anstatt —0·296.

[4]) Modell II.

[5]) Die Quantität Fett war so gering, dass dieselbe auf den Siedepunkt des Äthers keinen messbaren Einfluss ausübte, wie durch Kontrollversuche ermittelt wurde.

mit einer seitlichen kleinen Öffnung versehen war, welche sich dicht unter dem Korke befand, mit Hilfe dessen das Rohr in den Kühler befestigt wurde. Die dadurch hergestellte gefässartige Verlängerung des Chlorcalciumröhrchens war mit Äther angefüllt. Bei der Einbringung des das Wasser enthaltenden Röhrchens war es nötig, das Chlorcalciumrohr nur für einige Sekunden von dem Kühler zu entfernen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die bei den Versuchen über die Siedepunktserniedrigungen im Äther durch Wasser erhaltenen Resultate zusammengestellt; die mit einem Sterne versehenen Zahlen rühren von Beckmann her. *m* bedeutet die Anzahl Gramm gelösten Wassers auf 100 g Äther und *t* die beobachtete Siedepunktserniedrigung.

Tabelle I.

m	*t*	*m*	*t*
0·122	— 0·078°	0·517	— 0·220°
0·176	— 0·101	0·657	— 0·242
0·178	— 0·105	0·821	— 0·272
0·311	— 0·165	*1·032	— 0·296
0·417	— 0·190	1·092	— 0·302
*0·429	— 0·206	1·320	— 0·326
		Gesättigte Lösung	— 0·327°.

Wie oben gesagt, hat Nernst eine Formel angegeben, welche aus der gelösten Menge Wasser und seinem Dissociationszustande in ätherischer Lösung den Partialdruck des Wasserdampfes berechnen lässt. Diese Formel ist

$$p = 39{\cdot}0 \frac{mx}{1{\cdot}315 \times 0{\cdot}58},$$

worin bedeutet p den Partialdruck, m das gelöste Wasser und x den Bruchteil der Doppelmoleküle des Wassers, welche in einfache dissociiert sind.

39·0 ist der Partialdruck des Wasserdampfes bei gesättigter siedender Lösung. 1·315 ist der Wert von *m* aus den von Nernst extrapolierten Walkerschen[1]) Bestimmungen der Löslichkeit des Wassers in Äther; er kann auch unbedenklich hier angenommen werden, denn er stimmt mit den Beobachtungen in Tab. I überein. Schliesslich ist 0·58 der Dissociationskoëffizient bei gesättigter Lösung. Die Werte der Dissociationskoëffizienten für verschiedene Werte von *m* sind aus der Gleichung der Dissociationsisotherme berechnet und in Tabelle II gegeben.

---

[1]) Diese Zeitschr. 5, 196. 1890.

Tabelle II.

m	x	m	x
0·1	0·913	0·8	0·661
0·2	0·852	0·9	0·642
0·3	0·809	1·0	0·624
0·4	0·770	1·1	0·611
0·5	0·736	1·2	0·598
0·6	0·750	1·3	0·584
0·7	0·682		

Durch eine Kurve wurden für alle $^1/_{100}{}^0$ Siedepunktserniedrigungen die entsprechenden Wassermengen interpoliert. Aus den Werten von m und x waren mittels der obigen Formel die zugehörigen Werte von p berechnet, welche in Tabelle III gegeben sind. Diese Dissociationsspannungen entsprechen der Temperatur 34·2°[1]). Wenn die wirkliche Temperatur einige Zehntel Grad von 34·2° abweicht, macht das nichts aus, da für die beobachteten Siedepunktsänderungen nur die relativen, und nicht die absoluten Dissociationsspannungen massgebend sind, und die ersteren nur wenig mit der Temperatur sich ändern.

Tabelle III.

t	p	m	t	p	m
— 0·01	0·5	0·018	— 0·17	13·0	0·328
— 0·02	1·2	0·030	— 0·18	14·1	0·355
— 0·03	1·9	0·042	— 0·19	15·2	0·382
— 0·04	2·5	0·058	— 0·20	16·5	0·415
— 0·05	3·2	0·074	— 0·21	18·0	0·455
— 0·06	4·0	0·091	— 0·22	19·3	0·508
— 0·07	4·7	0·107	— 0·23	21·0	0·560
— 0,08	5·3	0·124	— 0·24	22.5	0·623
— 0·09	6·0	0·145	— 0·25	24·0	0·682
— 0·10	6·7	0·167	— 0·26	26·1	0·750
— 0·11	7·5	0·190	— 0·27	28·0	0·822
— 0.12	8·3	0·208	— 0·28	29·9	0·906
— 0·13	9·2	0·225	— 0·29	31·8	0·990
— 0·14	10·0	0·248	— 0·30	33·8	1·076
— 0·15	11·0	0·275	— 0·31	35·9	1·160
— 0·16	12·0	0·300	— 0·32	38·3	1·255

Um die Dampfspannung (p) eines krystallwasserhaltigen Salzes bei 34·2° zu bestimmen, genügt es demnach, den der bei der Einbringung des Salzes in Äther stattfindenden Siedepunktsdepression korrespondierenden Wert für p in der Tabelle nachzusehen.

[1]) Bei Nernst steht irrtümlich 35·2° anstatt 34·2, was übrigens für seine damaligen Rechnungen völlig belanglos war.

Prüfung der Methode.

Zur Prüfung der Methode wurden grösstenteils Salze von bekannter Dissociationsspannung verwendet, so dass ein leichter Vergleich der mit Hilfe dieser Methode erhaltenen Resultate mit jenen nach anderen Methoden erhaltenen möglich war. Die Salze waren unlöslich in Äther, und der Wassergehalt derselben wurde bei jedem Präparate sorgfältigst bestimmt. Um eine Beurteilung der Methode zu ermöglichen, sollen die Resultate etwas ausführlicher mitgeteilt werden.

Die Ausführung der Bestimmungen war folgende. Nachdem der Apparat auf die früher beschriebene Weise mit Äther angefüllt war und letzterer einen konstanten Siedpunkt zeigte, wurde der das Thermometer befestigende Pfropfen für einige Sekunden gelüftet und das krystallwasserhaltige Salz in grob gepulvertem Zustande eingebracht. Es ist nicht vorteilhaft, fein gepulverte Salze anzuwenden, da sonst leicht Stossen der Flüssigkeit auftreten kann. Der Natur der Methode entsprechend ist ein Abwägen des Äthers oder des Salzes nicht nötig; gewöhnlich wurden etwa 15 g Äther und 5 bis 10 g Salz angewendet.

I. Kupfersulfat. $CuSO_4 + 5{\cdot}011\,H_2O$.

Um ein Bild vom Verlaufe eines Versuches zu geben, mögen alle Beobachtungen einer Versuchsreihe mitgeteilt werden.

Zeit	Siedepunkt des Äthers	
9·15 A. M.	2·243°	Bar. 754 mm
9·18 „	2·447°	
9·21 „	2·449°	
9·24 „	2·449°	
9.27 „	2·449°	

Nach Zusatz von Salz.

Zeit	Siedepunkt des Äthers
9·30 A. M.	2·342°
9·35 „	2·339°
9·45 „	2·337°
9·55 „	2·330°
10·05 „	2·314°
10·15 „	2·310°
10·25 „	2·305°
10·35 „	2·282°
10·45 „	2·278°
10·55 „	2·271°
11·05 „	2·269°
11·15 „	2·261°
11·25 „	2·260°
11·35 „	2·260°
11·45 „	2·260°

Aus den Daten ist ersichtlich, dass sich erst nach Verlaufe von etwa zwei Stunden eine konstante Temperatur eingestellt hatte. Der beobachteten Depression von 0·189° entspricht nach Tabelle ein Dampfdruck von 15·1 mm. Die Interpolation der Froweinschen Bestimmung giebt einen Dampfdruck von 14·8 mm bei 34·2°.

II. Strontiumchlorid. $SrCl_2 + 6{\cdot}176 H_2O$.

Für dieses Salz werden folgende Daten notiert:

Zeit.	Siedepunkt des Äthers.	
2·30 P. M.	2·232°	Bar. 747 mm
Nach Zusatz von Salz.		
2·35 P. M.	2·044°	
2·40 „	2·050°	
2·45 „	2·051°	
2·50 „	2·052°	
2.55 „	2·053°	
3·15 „	2·052°	

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass bei diesem Salze konstante Temperatur in etwa zehn Minuten hergestellt war; bei Wiederholung des Versuches wurde ein ähnliches Resultat erhalten. Der beobachteten Depression von 0·180° entspricht ein Dampfdruck von 14·1 mm. Froweins Bestimmungen geben durch Interpolation 14·7 mm bei 34·2°.

III. Magnesiumsulfat. $MgSO_4 + 7{\cdot}24 H_2O$.

In vier Versuchsreihen wurde die Temperatur ungefähr in derselben Zeit (30 bis 40 Minuten) konstant. Es wurden folgende Depressionen beobachtet: 0·251°, 0·247°, 0·249°, 0·254°; dem Mittel dieser Beobachtungen, 0·250°, entspricht ein Dampfdruck von 24 mm; nach Froweins Beobachtung ist derselbe gleich 23·8 mm.

IV. Zinksulfat. $ZnSO_4 + 6{\cdot}91 H_2O$.

In zwei Versuchen war konstante Temperatur in etwa vierzig Minuten hergestellt. Den beobachteten Depressionen, 0·280° und 0·281°, entspricht ein Dampfdruck von 29·9 mm. Nach Extrapolation der Froweinschen Beobachtung ist der Dampfdruck 30 mm.

Indem bei den vier obigen Hydraten eine vortreffliche Übereinstimmung zwischen den nach der hier beschriebenen Methode und den von Frowein bestimmten Dampfdrucken vorhanden ist, giebt es einige Salze, welche ein anormales Verhalten zeigen, z. B. Chlorbaryum.

V. Baryumchlorid. $BaCl_2 + 1{\cdot}993 H_2O$.

Während Frowein fand, dass die obigen Salze in zwei bis drei Stunden im Gleichgewicht waren, bemerkte er, dass eine längere Zeit

(10 bis 12 Stunden) nötig war, bevor Baryumchlorid mit seinem Krystallwasser in Gleichgewicht kam. Deswegen war es beinahe vorauszuzusehen, dass die oben beschriebene Methode mit diesem Salze keine guten Resultate geben würde. Und in der That ist dies durch das Experiment bestätigt worden. Wenn man Baryumchlorid in siedenden Äther bringt, so bemerkt man, dass, nachdem das Salz die Temperatur des Äthers angenommen hatte, der Siedepunkt mehr oder weniger erniedrigt wurde, um stundenlang konstant zu bleiben. Viele Versuche wurden angestellt, ohne übereinstimmende Resultate zu liefern. Selbst wenn Portionen desselben Präparates in zwei Apparaten gleichzeitig eingebracht wurden, verursachten diese verschiedenen Siedepunktserniedrigungen. Für derartige Salze scheint die Methode unbrauchbar zu sein, wenigstens in der beschriebenen Form.

Einige Bestimmungen von Dampfdrucken nicht untersuchter Salze wurden ausgeführt, um einen allgemeinen Überblick über die Anwendbarkeit der Methode zu gewinnen.

VI. Mangansulfat. $MnSO_4 + 4 H_2O$.

Bei diesem Salze war in einem Falle konstante Temperatur in etwa fünf Minuten, in einem andern Falle erst nach Verlauf von etwa einer Stunde hergestellt. Es wurden Depressionen von 0·302° und 0·298°; das Mittel der beiden Beobachtungen ist 0·300°, welcher Depression ein Dampfdruck von 33·8 mm entspricht.

VII. Eisensulfat. $FeSO_4 + 7{\cdot}021 H_2O$.

Dieses Salz kann eigentlich nicht nach der hier beschriebenen Methode untersucht werden, da es ein wenig in Äther löslich ist. Ein Versuch jedoch, welcher angestellt worden war, ehe seine Löslichkeit bekannt war, gab so eigentümliche Resultate, dass das Hydrat weiter untersucht wurde. In siedenden Äther gebracht, verursachte es eine stetige Depression des Siedepunktes, welche nach etwa drei Stunden grösser war als die von reinem Wasser. Übereinstimmende Versuche haben gezeigt, dass die Depression bis zu 0·600° gehen kann, obwohl Wasser allein eine Erniedrigung von nur 0·325° zu stande bringt. Der Gedanke liegt nahe, dass wir es hier mit einer Erscheinung analog der der übersättigten Lösungen zu thun haben. Wenn dies wirklich der Fall wäre, so sollte Zusatz von flüssigem Wasser den labilen Zustand aufheben. Experimente haben jedoch gelehrt, dass die Zufügung von kleinen Mengen Wasser, anstatt den Siedepunkt des Äthers zu erhöhen, ihn ein wenig erniedrigt. Diese Thatsache, auch dass Eisenvitriol in Äther ein wenig löslich ist, kompliziert die Sachlage; es scheint, als ob eine chemische Einwirkung störend dazwischen tritt.

Es ist klar, dass, wenn zwei krystallwasserhaltige Salze in Äther eingebracht werden, die beobachtete Depression gleich der ist, welche durch das mit der grösseren Dissociationsspannung ausgezeichnete Salz hervorgerufen wird. Es kann demnach mit einer Äthermenge die Dissociationsspannung einer beliebig grossen Anzahl von Salzen bestimmt werden; es ist nur nötig, die Salze in der Reihenfolge ihrer wachsenden Dissociationsspannungen einzutragen. Zur Erläuterung des Gesagten möge das folgende Versuchsergebnis dienen:

Zeit	Siedepunkt des Äthers	Depressionen	Früher gefundene Depress. mit Salz allein
9·24 A. M.	2·449°		
Nach Zusatz von $CuSO_4 + 5{\cdot}01\,H_2O$.			
11·35 A. M.	2.260°	0·189°	0·189°
Nach Zusatz von $MgSO_4 + 7{\cdot}24\,H_2O$.			
12·38 P. M.	2·197°	0·252°	0·250°
Nach Zusatz von $ZnSO_4 + 6{\cdot}94\,H_2O$.			
1·00 P. M.	2·168°	0·281°	0·281°
Nach Zusatz von $MnSO_4 + 4\,H_2O$.			
1·20 P. M.	2·146°	0·303°	0·300°

Die hier gefundenen Depressionen stimmen mit den bei den früheren Versuchen beobachteten überein.

Jedenfalls dürfen die hier an einem speziellen Beispiele erhaltenen Resultate dahin erweitert werden, dass häufig Dissociationsspannungen anstatt mittels einer direkten Druckmessung genauer und einfacher indirekt aus Löslichkeitsbestimmungen sich werden ermitteln lassen.

Physik. Institut zu Göttingen, Abt. für physik. Chemie, Februar 1894.

Die Geschwindigkeit des Überganges von Aldoximen in Säurenitrile.

Von

A. Hantzsch.

Die beiden Reihen der stereoisomeren Aldoxime

$$\underset{\text{Antialdoxime}}{\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ HO-N \end{array}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Synaldoxime}}{\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ N-OH \end{array}}$$

unterscheiden sich bekanntlich dadurch, dass nur die letzteren in Form ihrer Acetate in Säurenitrile und Essigsäure zerfallen, gemäss der Gleichung

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ N-OCOCH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R-C \\ ||| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ OCOCH_3 \end{array}.$$

Diese Reaktion erfolgt nach den bisherigen Untersuchungen durch Alkalikarbonate, während Ätzalkalien zu den ursprünglichen Synaldoximen verseifen. Ebenfalls ist bereits bekannt, dass die Leichtigkeit dieser Nitrilbildung von der Natur des Aldoxims, d. i. von der Beschaffenheit des in obiger Gleichung mit R bezeichneten Atomkomplexes in hohem Grade abhängt; wurde doch auf Grund derartiger, allerdings nur qualitativ untersuchter Verhältnisse von mir die sogen. Wirksamkeitsskala der Radikale [1]) aufgestellt.

Damit wurde aber auch der Wunsch rege, diese auf rein chemischen Beobachtungen und nur auf Schätzung des Verhaltens basierenden Schlussfolgerungen quantitativ zu verfolgen, ähnlich wie Miolati und ich [2]) den Einfluss von Kohlenwasserstoffradikalen bei aromatischen Oximidosäuren von der Formel $C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CNOH-R \\ \diagdown COOH \end{array}$ auf deren Anhydrisierungsgeschwindigkeit zu den Oximanhydriden $C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CR=N \\ \quad\quad\quad\; | \\ \diagdown CO-O \end{array}$ ziffermässig ausdrücken konnten.

---

[1]) Berl. Ber. **25**, 2168.

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 737.

Die geplante Untersuchung gestaltete sich zugleich zu einer willkommenen Ergänzung der soeben angeführten Arbeit. Denn bei den daselbst behandelten Substanzen wurde das Radikal *R* ausschliesslich durch Kohlenwasserstoffreste, und vorwiegend durch Alkoholradikale repräsentiert. Bei dem Übergange der Synaldoxime in Nitrile konnten umgekehrt die Glieder der Fettreihe deshalb nicht in Betracht kommen, weil die Acetate der fetten Aldoxime bekanntlich schon beim Versuche ihrer Darstellung, d. i. nahezu spontan, in Essigsäure und Nitrile zerfallen, also nicht isoliert werden können. So handelte es sich hier im Gegenteile vorzugsweise um die aromatischen Aldoxime; es konnte also der Einfluss des Benzolringes und der an ihm eingetretenen Substituenten, der Thiophengruppe u. a. m. auf die Stabilität der betreffenden Molekeln untersucht werden.

Vor der Wiedergabe der eigentlichen Versuche sind noch einige Vorbemerkungen am Platze; zunächst über Darstellung der Synaldoxime und ihrer Acetate. Denn obwohl dieselbe bereits bekannt ist, mussten die zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erforderlichen Präparate mit besonderer Sorgfalt gereinigt werden, was bei ihrer Zersetzlichkeit unter Umständen nur unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmassregeln gelingt. Auch wurden bei dieser Gelegenheit verschiedene bisher noch nicht bekannte Aldoxime gewonnen. In diesen Fällen wurde, wo nichts besonderes bemerkt ist, folgendermassen verfahren:

Das ursprüngliche Aldehyd wurde mit der $1^1/_2$—2-fachen Menge einer durch Natron alkalisch gemachten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und sodann mit Alkohol versetzt, bis eine homogene Flüssigkeit entstanden war. Nach mehrstündigem Stehen, allfällig unter gelindem Erwärmen, wurde das gebildete Oxim meist durch Kohlensäure, bisweilen durch Essigsäure ausgefällt und mit Äther ausgezogen. Besitzt das so erhaltene Oxim, was in der Benzolreihe ausschliesslich der Fall

ist, die Antikonfiguration $\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ HO-N \end{array}$, so war es durch Einleiten von

trocknem Chlorwasserstoff in seine absolut ätherische Lösung in ein krystallinisches salzsaures Salz zu verwandeln, wozu manchmal auch ein nicht völlig reines, bez. öliges Antioxim verwandt werden konnte. Das abfiltrierte Chlorhydrat erzeugte dann durch Behandlung

mit wässriger Sodalösung das ausnahmslos feste Synaldoxim $\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ N-OH, \end{array}$

welches meist durch Umkrystallisieren aus Benzol, bez. Ausfällen mit Ligroïn gereinigt wird. Die subtilste Operation ist die Acetylierung

des Synaldoxims, da gerade bei dieser Operation häufig schon der völlige Zerfall in Nitril eintritt. Kleine Mengen (nicht über 1 g) des absolut reinen Synoxims werden fein gepulvert in möglichst wenig (einigen Tropfen) Essiganhydrid, nötigenfalls unter ganz gelindem Erwärmen, so lange eingetragen, bis sich nichts mehr löst, und dann im Natronkalk-Exsikkator bis zum Festwerden stehen gelassen; bisweilen wurde es auch in Eiswasser gegossen oder ins Kältegemisch gestellt. Hierbei muss sich das Acetat rasch krystallinisch abscheiden, widrigenfalls die Operation meist missglückt ist und bereits zum Säurenitril geführt hat. Vor allem hat man darauf zu achten, dass die Atmosphäre des Arbeitsraumes auch nicht Spuren von Säure oder Halogendämpfen enthält; so misslangen einmal während einer Woche sämtliche Versuche, was nur daran liegen konnte, dass vorher in demselben Zimmer bromiert worden war; merkwürdigerweise wurden selbst dann, als die Luft mit Ammoniak geschwängert worden war, keine besseren Resultate erhalten. Auf Reinigung der Acetate musste die grösste Sorgfalt verwandt werden, denn nur bei absolut reinen Präparaten war die Umsetzungsgeschwindigkeit konstant, während häufig selbst sogen. „analysenreine“ Präparate nicht unerheblich schwankende und stets mit der Zeit abnehmende Werte des Geschwindigkeitskoëffizienten ergaben.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Nitrilbildung sind also ebenso scharfe Kriterien für die Reinheit der Aldoxime, als wie die Affinitätskonstanten für die Reinheit der organischen Säuren.

Die Reinigung der Acetate wurde in der Regel am besten durch Ausfällen ihrer Benzollösung mit Petroläther erreicht. Die so gewonnenen Präparate müssen unbedingt über Phosphorpentoxyd und Ätzkali getrocknet und aufbewahrt werden. Wenigstens war das feste Benzsynaldoximacetat $\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ N-OCOCH_3 \end{matrix}$ fast regelmässig im Chlorkalciumexsikkator, bisweilen auch über Schwefelsäure, nach einigen Tagen, scheinbar plötzlich, verflüssigt, d. i. in das ölige stereoisomere und stabilere Benzantialdoximacetat $\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ CH_3COO-N \end{matrix}$ umgelagert worden. Durch welche „Kontastsubstanz“ hier, namentlich in der Chlorkalciumatmosphäre, die Umwandlung bewirkt wird, ist noch nicht ermittelt worden.

Die Methode zur Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit der Synaldoximacetate in Nitril und Essigsäure hätte anscheinend, da nach den bisherigen Erfahrungen der Vorgang nur durch Alkalikarbonat bewirkt wird, auf eine der beiden folgenden Gleichungen

basiert werden können, je nach dem Vorhandensein von neutralem oder von saurem Karbonat:

$$\begin{array}{l} R-C-H \\ \quad \| \\ \quad N-OCOCH_3 \end{array} + Na_2CO_3 \rightarrow \begin{array}{c} R-C \\ ||| \\ N \end{array} + \begin{array}{l} NaHCO_3 \\ NaOCOCH_3 \end{array}, \qquad (I)$$

$$\begin{array}{l} R-C-H \\ \quad \| \\ \quad N-OCOCH_3 \end{array} + NaHCO_3 \rightarrow \begin{array}{c} R-C \\ ||| \\ N \end{array} + \begin{array}{l} H_2CO_3 \\ NaCOCH_3 \end{array}. \qquad (II)$$

Diese Prozesse wären solche zweiter Ordnung. Man hätte zur Ermittelung der umgesetzten Mengen innerhalb gewisser Zeitintervalle also im ersten Falle das gebildete Bikarbonat neben dem noch unveränderten neutralen Karbonat, im zweiten Falle die frei gewordene Kohlensäure neben dem noch unveränderten Bikarbonat bestimmen sollen. Für beide Fälle kennt man zwar verschiedene analytische Methoden; es ergab sich auch, dass dieselben unter den hier erforderlichen Bedingungen, d. i. bei grosser Verdünnung in $^1/_{100}$ bis $^1/_{200}$-Normallösung und in wässrigem Alkohol wenigstens noch ziemlich genaue Resultate ergaben. So z. B. entsprach die einer so verdünnten Kaliumbikarbonatlösung hinzugefügte Menge $^1/_{100}$-normal Essigsäure fast genau der Menge $^1/_{100}$-normal Barytlösung, welche hinzugefügt werden musste, um die mit Phenolphthaleïn versetzte Lösung eben zu röten, d. i. um die in Freiheit gesetzte Kohlensäure völlig wieder als Bikarbonat zu binden. Diese Resultate wurden auch bei Anwesenheit von viel Alkohol nicht wesentlich alteriert. — Allein als eine bestimmte Menge von Benz- oder Anissynaldoximacet in Alkohol gelöst, mit der äquivalenten Menge Bikarbonats vermischt und Proben dieser Flüssigkeit von Zeit zu Zeit auf dieselbe Weise titriert wurden, führte die nach der bekannten Gleichung für Prozesse zweiter Ordnung berechnete Umsetzungsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Zeiten zu wenig übereinstimmenden Werten und stark schwankenden Konstanten. Auch unter anderen Bedingungen, ebenso wie mit neutralem Karbonat, wurden nicht bessere Resultate erhalten. — Dieses ungünstige Ergebnis kann zum Teil dadurch veranlasst sein, dass die Fehlerquellen der analytischen Methoden doch zu beträchtlich werden; zum Teil deutet es indes auch darauf hin, dass die Gleichungen I bezw. II nicht die einzige Zustandsänderung des Systems darstellen. Man könnte an eine weitere Veränderung des gebildeten Nitrils unter dem Einflusse der alkalischen Flüssigkeit denken. Allein eine solche findet nicht statt: eine besonders bereitete Lösung von Benzonitril liess ihren Titer unter gleichen Bedingungen tagelang völlig unverändert. Die Ursachen sind vielmehr die folgenden:

Dass die auf der rechten Seite der Gleichungen geschriebenen Stoffe nicht wirkungslos sind, ergiebt sich für Gleichung I eigentlich schon aus dem Bestehen der Gleichung II; denn das nach ersterer gebildete Bikarbonat wirkt eben seinerseits noch auf das unveränderte Acetat, und es ist nur natürlich, dass sein Einfluss nur dann zu vernachlässigen ist, wenn die Umsetzung nach der Gleichung I sehr viel rascher verläuft, als die nach der Gleichung II.

Deshalb wurde auch vorzugsweise auf Grund der Gleichung II operiert. Aber auch für diese gilt das Gleiche. Zwar schwerlich wegen der Wirkung der frei werdenden Kohlensäure, die jedesfalls nur sehr gering ist, wohl aber aus einem bisher unbekannten und sehr merkwürdigen Grunde: Das Wasser selbst befördert als katalytisch wirkende Substanz den Zerfall der Aldoximacetate in Nitril und Essigsäure. Es vollzieht sich also der wohl durch die Hydratisierungstendenz der Essigsäure zu erklärende Vorgang:

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ N-OCOCH_3 \end{array} . (H_2O) \rightarrow \begin{array}{c} R-C \\ ||| \\ N \end{array} + \left(\begin{array}{c} H \\ | \\ OCOCH_3 \end{array} . H_2O \right).$$

Dem entsprechend lassen sich, wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, alle Aldoximacetate in völlig reinem und trockenem Zustande über Phosphorpentoxyd beliebig lange aufbewahren, ohne merklich an Gewicht zu verlieren, so dass frühere, gegenteilige Beobachtungen, z. B. über den allmählichen spontanen Zerfall des Thiophen- und Zimtaldoximacetates auf spurenweise Verunreinigungen der Präparate zurückzuführen sind. Auch sind sie in einer Lösung absoluten Alkohols so gut wie unveränderlich. Sie werden also nur durch das Wasser in obigem Sinne langsam zersetzt.

Dieser eben erwähnte Prozess, welcher natürlich nunmehr einen solchen erster Ordnung darstellt, lässt sich aber gerade zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit benutzen. Denn wenn man dieselbe nach der für Vorgänge erster Ordnung geltenden Gleichung berechnet, wobei x den nach t Minuten umgewandelten Bruchteil der ursprünglich vorhandenen Menge A bedeutet,

$$C = l\frac{A}{A-x} \cdot \frac{1}{t},$$

so bleibt diese Grösse in der That unter den sogleich anzugebenden Versuchsbedingungen innerhalb sehr weiter Grenzen unveränderlich.

Dennoch musste auch so noch eine regelmässig auftretende Fehlerquelle beseitigt werden, widrigenfalls die Konstante mit der Zeit nicht unerheblich abnimmt. Bei der Unlöslichkeit der organischen Substanz in

Wasser musste die Lösung wässerig-alkoholisch sein. Die bei dem Zerfall frei werdende Essigsäure ätherifiziert sich aber alsdann trotz der Versuchstemperatur von 25° wegen der enorm überwiegenden Menge des Alkohols — in 1 Liter Flüssigkeit von 600 g Alkohol + 400 g Wasser werden höchstens 0·6 g Essigsäure frei — nicht unerheblich. Dies wurde durch Titration einer aus freier Essigsäure statt aus Aldoximacetat bereiteten gleich zusammengesetzten und ebenso verdünnten Lösung besonders bestätigt. Während 10 ccm derselben unmittelbar nach der Bereitung die erforderlichen 10 ccm der $^1/_{200}$-Normal-Barytlösung zur Neutralisation auch wirklich verbrauchten, waren nach einem Tage Stehens nur noch 9·47 ccm, nach zwei Tagen 9·12 ccm und hierauf nur noch 8·85 ccm nötig. Die Abnahme des Titers entspricht natürlich der Menge der durch Ätherifikation verschwundenen freien Essigsäure.

Diese Fehlerquelle ist um so weniger zu vernachlässigen, als die Nitrilbildung der Aldoximacetate — im Gegensatz zu der Aufspaltung der Oximidosäure-Anhydride durch Natron — sehr langsam fortschreitet. Der störende Vorgang konnte aber dadurch so gut wie völlig paralysiert werden, dass der Untersuchungsflüssigkeit gleichzeitig mit dem Aldoximacetat die gleichmolekulare Menge Natriumacetat zugefügt wurde. Hierdurch wurde, gemäss der Dissociationstheorie, die Ätherifikationsgeschwindigkeit der Essigsäure deshalb minimal, weil ihr Natronsalz viel vollständiger dissociiert, und die Menge des hierbei frei werdenden gemeinsamen Säureions die Dissociation der Säure selbst nahezu gleich null macht. In der That blieb der Titer der obigen Versuchsflüssigkeit dann fast völlig konstant, als ihr die gleichmolekulare Menge von Natriumacetat hinzugefügt worden war.

Endlich ist zu bemerken, dass das verwandte destillierte Wasser vor den Versuchen durch Auskochen von Kohlensäure befreit werden werden muss. Trotzdem brauchten 20 ccm dieser aus 2 Volum dieses Wassers und 3 Volum absoluten Alkohols bereiteten Mischung, welche mit drei Tropfen einer sehr verdünnten Phenolphthaleïnlösung versetzt worden waren, regelmässig 1·0—1·2 ccm der $^1/_{200}$-normalen Barytlösung, bis sie sich deutlich rosa färbten. Dies ist etwa zur Hälfte auf Rechnung eines minimalen, nicht völlig zu entfernenden Säuregehaltes des absoluten Alkohols, zur anderen Hälfte auf Rechnung der hinzugefügten Menge des Indikators zu setzen. Diese in der Regel vor jedem Versuch bestimmte Korrektion ist in den folgenden Tabellen von vornherein in Abzug gebracht.

Das Verfahren gestaltete sich nach alledem folgendermassen: In 10 ccm absolutem Alkohol wird im 200 ccm-Kölbchen so viel Aldoxim-

acetat aufgelöst, dass beim Verdünnen eine $^1/_{100}$-Normallösung entsteht; hierzu fügt man 2 ccm einer Normal-Natriumacetat-Lösung und verdünnt sodann bis zur Marke unter Schwenken mit einem vorher bereiteten, 25° warmen wässerigen Alkohol, der auf 110 ccm Alkohol 78 ccm Wasser enthält. Hierdurch erhält man als Lösungsflüssigkeit eine Mischung von 2 Volum Wassers und 3 Volum Alkohol, die sich am geeignetsten erwies, und vermeidet zugleich den Einfluss der beim Mischen von Wasser und Alkohol auftretenden Erwärmung. Die so erhaltene $^1/_{100}$-Normallösung von Aldoximacetat und Natriumacetat wurde in einem grossen, filzumkleideten Wasserbad-Thermometer nach Ostwald durch einen Moitessier'schen Gasregulator auf 25° gehalten, was bei der Langsamkeit des Vorganges tagelang geschehen musste. Kleine Schwankungen um einige Zehntelgrade waren nachweislich ohne erheblichen Einfluss. Zu bestimmten Zeiten wurden aus dem Kolben 10 oder 20 ccm herauspipettiert, mit 3 Tropfen verdünnter Phenolphthaleïnlösung versetzt und in einem rein weissen Porzellantiegel mit $^1/_{200}$-normaler Barytlösung — Natron gab ungenauere Resultate — bis auf Rosa-Färbung rasch titriert.

Bei der Langsamkeit der Reaktion ist t meist nicht nur in Minuten, sondern auch in Stunden angegeben. Da die Einheit der chemisch wirksamen Menge A bekanntlich das Gramm-Molekulargewicht im Liter bedeutet, so ist für den hier vorliegenden Fall der $^1/_{100}$-Normallösung $A = 0{\cdot}01$. Die in der dritten Spalte enthaltenen Ziffern der gebildeten Mengen Essigsäure und Säurenitril ergeben also nach Multiplikation mit 10^4 die Prozente der zersetzten Mengen des Aldoximacetates.

Das in den folgenden Tabellen niedergelegte Beobachtungsmaterial ist weniger zahlreich ausgefallen, als ursprünglich beabsichtigt worden war. Es wurden zu diesem Zwecke verschiedene, bisher noch unbekannte Aldehyde dargestellt bez. rein erhalten, so z. B. *p*-Jod-, *p*-Cyan und *mp*-Dimethoxybenzaldehyd; ebenso waren mir mehrere schwer zugängliche Aldehyde teils von Herrn H. Erdmann, teils von der Höchster Fabrik durch Herrn Prof. Laubenheimer freundlichst zur Verfügung gestellt worden, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danke. Endlich wurden auch zahlreiche neue Anti- und Synaldoxime aus diesen Aldehyden gewonnen. Allein die Darstellung der erforderlichen Acetate glückte nur bei den Paraderivaten einigermassen, und selbst da nicht bei allen Gliedern. Die Meta-Aldoxime zerfielen — mit Ausnahme des *m*-Nitroderivates — in Berührung mit Essiganhydrid so rasch in Säurenitrile, dass die Acetate entweder gar nicht oder wenigstens nicht in reinem Zustande dargestellt werden konnten, und dasselbe gilt für das

mir von Herrn Goldschmidt überlassene Orthonitrobenzsynaldoxim, welches sich überdies nur schwierig acetylieren lies.

1 Benzsynaldoximacetat C_6H_5-C-H ($\parallel$ $N-OCOCH_3$) $=163$.

Aufgelöst 0·326 g in 200 ccm. $A=0{\cdot}01$.

I.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000725	0·009275	0·03269	0·00054483
120	2	0·001412	0·008587	0·06014	0·00055233
180	3	0·002075	0·007925	0·10100	0·00056111
240	4	0·002675	0·007325	0·13519	0·00056291
300	5	0·003250	0·006750	0·17070	0·00056900
360	6	0·003800	0·006200	0·20761	0·00057666
1440	24	0·008362	0·001637	0·78582	0·00054584

Mittel **0·000559.**

II.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000700	0·009300	0·03152	0·00052533
120	2	0·001400	0·008600	0·06550	0·00054583
180	3	0·002087	0·007912	0·10168	0·00056489
240	4	0·002687	0·007312	0·13593	0·00056637
390	$6^1/_2$	0·003875	0·006125	0·21289	0·00054587
1440	24	0·008312	0·001687	0·77279	0·00053666

Mittel **0·000548.**

III.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000725	0·009275	0·03269	0·00054484
120	2	0·001425	0·008575	0·06677	0·00055641
240	4	0·002600	0·007400	0·13077	0·00054487
390	$6^1/_2$	0·003925	0·006075	0·21645	0·00055500
1440	24	0·008325	0·001675	0·77599	0·00053880

Mittel **0·000550.**

Mittel aus den 3 Reihen: $C=$ **0000552.**

Die Zerfallgeschwindigkeit ist unter den eingehaltenen Bedingungen, in wässerig alkoholischer Lösung, sehr gering. Dass die Anwesenheit von Alkalikarbonat die Abspaltung der Essigsäure begünstigen, die Zerfallsgeschwindigkeit also vergrössern wird, liegt auf der Hand. Und obgleich in letzterem Falle, wie in der Einleitung bemerkt, bisher keine genügend übereinstimmenden Werte erhalten werden konnten, so gestatten dieselben doch wenigstens, die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu schätzen.

Bei einem Versuche mit Benzaldoximacetat, in wässrig alkoholischer $^1/_{200}$-Normallösung, die aber gleichzeitig auch eine $^1/_{200}$-normale Sodalösung darstellte, ergab sich in verschiedenen Zeiten die Geschwindigkeit ebenfalls bei 25°,

$$Ac = 1{\cdot}46 \quad 1{\cdot}32 \quad 0{\cdot}95 \quad 0{\cdot}89;$$

bei einem zweiten Versuch wurde gefunden

$$Ac = 1{\cdot}27 \quad 1{\cdot}32 \quad 1{\cdot}19 \quad 1{\cdot}46,$$

bei einem solchen in einer $^1/_{200}$-Normal-Bikarbonatlösung

$$Ac = 0{\cdot}89 \quad 1{\cdot}43 \quad 0{\cdot}85.$$

Um diese Zahlen (Ac) mit den obigen (C) vergleichen zu können, ist zu bedenken, dass letztere durch die gewöhnlichen Logarithmen erhalten worden sind, dass sie aber eigentlich, nach der für Prozesse erster Ordnung geltenden Gleichung, durch die natürlichen Logarithmen hätten berechnet, d. i. mit 0·434 hätten multipliziert werden sollen. Danach ist die Geschwindigkeit der Nitrilbildung bei Anwesenheit von Alkalikarbonat rund 1000mal so gross ist, als in rein wässriger Lösung.

2. Anissynaldoximacetat $CH_3O.C_6H_4-\underset{\underset{NOOCCH_3}{\|}}{C}-H \quad = 193.$

0·386 in 200 cc; $A = 0{\cdot}01$.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000582	0·009417	0·02607	0·00043450
120	2	0·000187	0·008912	0·05000	0·00041666
180	3	0·001525	0·008475	0·07186	0·00039922
240	4	0·002087	0·007912	0·10169	0·00042370
300	5	0·002475	0·007525	0·12349	0·00041163
1440	24	0·007450	0·002550	0·59346	0·00041212
1800	30	0·008150	0·001850	0·73283	0·00040713

Mittel **0·000412**.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000555	0·009445	0·02480	0·0004134
180	3	0·001502	0·008497	0·07069	0·0003927
240	4	0·002055	0·007944	0·09992	0·0004163
300	5	0·002500	0·007500	0·12494	0·0004164
360	6	0·002900	0·007100	0·14882	0·0004134
480	8	0·003744	0·006256	0·20372	0·0004244
1440	24	0·007425	0·002575	0·58922	0·0004092

Mittel **0·000411**.

Zum Vergleich wurde auch noch aus p-Oxybenzaldehyd durch Kali und Jodmethyl Anisaldehyd dargestellt, und dieser synthetische Methoxylbenzaldehyd in das Synoximacetat übergeführt. Dasselbe ergab folgende Werte:

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000554	0·009446	0·024155	0·00040258
120	2	0·001062	0·008938	0·048760	0·00040633
184	3·07	0·001569	0·008431	0·074120	0·00040283
240	4	0·002032	0·007968	0·098651	0·00041104

Mittel C = **0·000406**.

Mittel aus den drei Reihen: **0·000410**.

Wie man sieht, verhalten sich die Zerfallsgeschwindigkeiten von Aniskörper und Benzaldehydderivat etwa wie 4:5; das Anisaldoximacetat zersetzt sich langsamer, ist also beständiger, was auf den Einfluss des in *p*-Stellung eingetretenen Methoxyls zurückzuführen ist.

Mit diesem besonders leicht rein darzustellenden Acetat wurde auch die Grösse des Fehlers bestimmt, den man, nach den in der Einleitung gegebenen Erörterungen, begeht, wenn man nicht die Ätherifikation der frei werdenden Essigsäure durch Zusatz von Natriumacetat verhindert. Anisaldoximacetat von ein und derselben Darstellung ergab an frei gewordener Essigsäure, gleichzeitig angesetzt:

	I. Ohne Zusatz von *Na*-Acetat	II. Nach Zusatz von *Na*-Acetat
Nach 3 Stunden	15·19 %	15·25 %
„ 4 „	20·60 „	20·87 „
„ 5 „	24·25 „	24·75 „
„ 24 „	73·05 „	74·50 „
„ 30 „	79·15 „	81·50 „

Der Unterschied steigt also schliesslich, wenn ca. 80 % umgesetzt sind, bis auf $2^1/_2$ %, was mehr als genügt, um die aus der Reihe I berechneten Geschwindigkeiten erheblich fallen zu lassen.

3. *p*-Äthoxybenzaldoximacetat $(p)C_2H_5O.C_6H_4-\underset{\underset{N-OCOCH_3}{\|}}{C}-H = 207$.

Aus Paraoxybenzaldehyd, Jodäthyl und alkoholischem Kali entsteht, analog wie das synthetische Anisaldehyd, das ölige Äthoxylderivat; sein Antioxim schmilzt bei 118°, sein Synoxim bei 157°, und das Acetat des letzteren bei 136°. Dasselbe ergab folgende Werte:

60	1	0·000745	0·009250	0·03384	0·000564
180	3	0·00214	0·007860	0·10458	0·000581
300	5	0·00313	0·006870	0·16299	0·000543
420	7	0·00419	0·005807	0·23604	0·000502
540	9	0·00507	0·004929	0·30726	0·000569
1440	24	0·00810	0·001900	0·72124	0·000505

Mittel C = **0·000561**.

Beim Vergleich dieses Äthoxylderivates mit dem Methoxylderivat (Anisaldoxim) und dem Benzaldoxim selbst fällt es auf, dass die Beständigkeit des Benzaldoximacetates, welche durch Einführung von OCH_3 auf ca. $^4/_5$ gefallen war, durch Einführung von OC_2H_5 sich erheblich und sogar etwas über ihren ursprünglichen Wert erhoben hat.

4. *p*-Chlorbenzaldoximacetat $pCl.C_6H_4.C{-}H$ $= 197{\cdot}5$.

$$\begin{array}{c} pCl.C_6H_4.C-H \\ \| \\ N-OCOCH_3 \end{array}$$

Das erforderliche *p*-Chlorbenzaldehyd habe ich von Erdmann erhalten, der bereits die beiden Oxime beschrieben hat. Das Acetat des Synoxims schmilzt bei 77—78°.

Angewandt wurde 0·395 g in 200 ccm, also $^1/_{200}$-Normallösung; jedoch wurde auf $^1/_{100}$-normal umgerechnet.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000510	0·009490	0·02273	0·00037883
120	2	0·000975	0·009025	0·04455	0·00037125
180	3	0·001450	0·008550	0·06803	0·00037796
300	5	0·002225	0·007775	0·10930	0·00036433
480	8	0·0034250	0·006575	0·18210	0·00037938
600	10	0·003925	0·006075	0·21645	0·00036075
			Mittel 0·000372.		
60	1	0·0005125	0·0094875	0·02285	0·00038083
120	2	0·0009750	0·0090250	0·04455	0·00037125
180	3	0·0014375	0·0085625	0·06740	0·00037444
300	5	0·0022375	0·0077625	0·11000	0·00036666
600	10	0·0039375	0·0060625	0·21734	0·00036223
1440	24	0·0069500	0·0030500	0·51570	0·00035812
			Mittel 0·000369.		

Mittel aus den beiden Reihen $C = 0{\cdot}000371$.

Danach ist das *p*-Chlorderivat nicht nur sehr viel beständiger, als die nicht chlorierte Muttersubstanz, sondern auch noch etwas stabiler, als das analoge *p*-Methoxylderivat. Chlor wirkt also in demselben Sinne, nur noch kräftiger, als OCH_3.

5. *p*-Brombenzsynaldoximacetat $= 242$.

$$\begin{array}{c} pBr.C_6H_4.C-H \\ \| \\ N-OCOCH_3 \end{array}$$

p-Bromaldehyd wurde von Herrn Propfe aus *p*-Bromtoluol durch Oxydation mit Chromylchlorid erhalten; sein in Blättchen krystalli-

sierendes Antioxim schmilzt bei 110—111°, sein Synoxim bei 128° und dessen Acetat bei 91—92°.

Die Ausbeute war so schlecht, dass das Material nur für eine Bestimmungsreihe genügte.

0·242 in 100 cc; $A = 0·01$.

t_m	t^{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000625	0·009375	0·03035	0·00050580
120	2	0·001575	0·008425	0·07443	0·00062025
180	3	0·002225	0·007775	0·10930	0·00060722
240	4	0·002775	0·007225	0·14116	0·00060483
420	7	0·004500	0·005500	0·25964	0·00061828
480	8	0·004950	0·005050	0·29671	0·00061815
600	10	0·005850	0·004150	0·38195	0·00063650

Mittel aus den 6 letzten Reihen: $C =$ **0·000619.**

Dass die Konstante des Bromkörpers erheblich grösser ist, als die des Chlorkörpers, ist nicht auffallend, wohl aber, dass dieselbe sogar die des nicht substituierten Benzaldoxims übertrifft. Auf diesen Umstand wird bei der Diskussion der Resultate eingegangen werden.

6. *p*-Jodbenzaldoximacetat$_a$ $J.C_6H_4.C{-}H \; (\| \; N{-}OCOCH_3) = 289$.

Parajodbenzaldehyd ist nur in einer ganz kurzen Notiz von Jackson und White flüchtig beschrieben, wonach sein Schmelzpunkt bei 73° liegen soll. Am bequemsten und auch reiner erhält man ihn aus *p*-Nitrobenzaldehyd nach der von Erdmann[1]) angegebenen vortrefflichen Methode zur Überführung des Metanitroaldehyds in Metahalogenaldehyde. Man verwendet 5—10 g Paranitroaldehyd, kühlt beim Zusatz des Natriumnitrites anfangs mit Eis, später nicht mehr und erhält so eine erst rote, dann braunschwarze, schlammige Masse, wohl das Zinndoppelsalz des Diazoaldehyds. Beim Zufügen überschüssiger Jodkaliumlösung bei gelinder Wärme wird sie unter Schäumen durch reichlich abgeschiedenes Jod schwarz. Man versetzt nun mit Natriumbisulfitlösung, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd nicht mehr verschwindet, und destilliert mit Wasserdämpfen. Das sofort erstarrende Aldehyd braucht nur noch durch Waschen mit Sodalösung von etwas *p*-Jodbenzoësäure befreit zu werden, um sofort rein zu sein. Die Ausbeute

[1]) Ann. der Chem. **260**, 59.

ist befriedigend. Aus 10 g Nitroaldehyd wurden reichlich 4 g Jodaldehyd gewonnen. Jodbenzaldehyd schmilzt bei 77°, sein Antioxim bei 122°, sein Synoxim bei 160° und das Acetat des letzteren bei 127°. Auf dasselbe beziehen sich die folgenden Beobachtungen:

I.

$A = 0{\cdot}01 = 0{\cdot}289$ g in 100 cc.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	K
60	1	0·000900	0·009100	0·04096	0·00068266
120	2	0·001750	0·008250	0·08355	0·00069250
180	3	0·002400	0·007600	0·11919	0·00066161
240	4	0·003050	0·006950	0·15802	0·00067511
360	6	0·004600	0·005400	0·26761	0·00074336
540	9	0·005675	0·004325	0·36401	0·00067407
690	$11^1/_2$	0·006900	0·003100	0·50864	0·00073710
1680	25	0·009475	0·000525	1·27984	0·00071181

Mittel **0·00698**.

0·1445 in 50 cc.

II.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	K
60	1	0·000950	0·009050	0·04335	0·00072250
240	4	0·003250	0·006750	0·17070	0·00071125
480	8	0·005000	0·005000	0·30103	0·00062729
1440	24	0·008975	0·001025	0·98928	0·00068700

Mittel aus den drei besseren Werten: **0·000707**.

III.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	K
180	3	0·002500	0·007500	0·12494	0·00069411
390	$6^1/_2$	0·004625	0·005375	0·26962	0·00069133
1200	20	0·008400	0·001600	0·79588	0·00066323

Mittel **0·000683**.

Mittel aus den drei Reihen: **0·000696**.

Die Konstante des Jodbenzaldoximacetates ist, wie zu erwarten, noch grösser als die des Bromderivates; die halogenisierten Substanzen erscheinen also auch hier in der bekannten Reihenfolge. Der Chlorkörper ist am beständigsten, der Jodkörper am unbeständigsten. Der Bromkörper steht zwischen beiden, merkwürdigerweise aber nicht annähernd in der Mitte, sondern dem Jodderivat sehr viel näher als dem Chlorderivat ($Cl = 0{\cdot}00037$, $Br = 0{\cdot}00062$, $J = 0{\cdot}00069$).

Verglichen mit der halogenfreien Muttersubstanz, dem Benzaldoxim, zersetzt sich das Chlorsubstitutionsprodukt langsamer, Brom- und Jodsubstitutionsprodukt aber rascher als jenes.

7. *p*-Cyanbenzaldoximacetat $pCN.C_6H_4.C-H$ $=188$.

$$N-OCOCH_3$$

Paracyanbenzaldehyd ist bisher noch nicht dargestellt worden; er entsteht, wenngleich in geringer Menge, wenn die nach dem soeben angegebenen Verfahren erhaltene Lösung des *p*-Diazoaldehyds nach Sandmeyer in eine heisse Lösung von Kupfercyanür-Cyankalium eingetragen wird. Das Aldehyd geht mit Wasserdämpfen anfangs ölig über, später erstarrt es, wurde aber merkwürdigerweise beim Verdampfen seiner ätherischen Lösung nicht wieder fest. Der Schmelzpunkt des zweimal durch Destillation im Dampfstrom gereinigten Aldehyds wurde bei 92° gefunden, der des Antioxims bei 180° und der des Synoxims bei 143—145°. Letzteres liefert nur äusserst geringe Menge des Acetates; dasselbe schmolz nach dem Umkrystallisieren das Benzol zwar ziemlich scharf zwischen 122—124°, gab jedoch laut den folgenden, allerdings mit sehr wenig Material und deshalb in $^1/_{200}$-Normallösung angestellten Versuchen nicht konstante, sondern namentlich nach längerer Zeit stark fallende Werte der Zersetzungsgeschwindigkeit. Dieselben sind von $A = 0{\cdot}005$ auf $A = 0{\cdot}01$ umgerechnet worden:

Angewandt 0·094 g in 100 ccm.

$A = 0{\cdot}005.$

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
63	1	0·00110	0·00890	0·05061	0·00084350
120	2	0·00195	0·00805	0·09420	0·00078500
180	3	0·00255	0·00745	0·12784	0·00071022
240	4	0·00320	0·00680	0·16749	0·00069789
1080	18	0·00705	0·00295	0·53018	0·00049091
2000	20	0·00755	0·00245	0·61083	0·00050903

Danach kann ein Mittelwert nicht genommen werden. Immerhin dürfte man, unter Ausschaltung der beiden letzten, von den übrigen besonders stark abweichenden Werten, behaupten, dass das Cyanderivat sich noch rascher zersetzt, als das Jodderivat, dass die Cyangruppe also, als Halogen betrachtet, an das Ende der Reihe, hinter das Jod zu stehen kommt. Der starke, besonders nach längerer Zeit immer deutlicher werdende Rückgang der Zersetzungsgeschwindigkeit könnte vielleicht auf eine Veränderung (Verseifung) der Cyangruppe durch die frei werdende Essigsäure zurückzuführen sein; doch war dies bei der mühevollen Bereitung der Substanz nicht sicher nachzuweisen.

8. *p*-Nitrobenzaldoximacetat $pNO_2.C_6H_4-C-H \atop \quad\quad\quad\quad \| \atop \quad\quad\quad\quad N-OCOCH_3$ $=208$

wird, in schlechter Ausbeute, durch oft wiederholtes Ausfällen seiner Benzollösung durch Petroläther in rein weissen Krystallen vom Smp. 75—76° erhalten. Die Nitrilbildungsgeschwindigkeit war schon von Anfang an sehr bedeutend, nahm aber, was bisher bei keinem anderen Oxim beobachtet wurde, noch mit der Zeit erheblich zu.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·00090	0·00910	0·04096	0·000683
120	2	0·00200	0·00800	0·09631	0·000702
180	3	0·00270	0·00730	0·13668	0·000758
360	6	0·00545	0·00455	0·34199	0·000949
480	8	0·00775	0·00225	0·64782	0·001350
600	10	0·00820	0·00180	0·74473	0·001240

Diese starke Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit nach 8 bezw. 10 Stunden kann zwar nicht erklärt werden, doch kommt vielleicht in Betracht, dass alsdann bereits etwa $^4/_5$ der Gesamtmenge zersetzt waren. Obgleich danach ein Mittelwert lieber nicht genommen wird, so darf doch behauptet werden, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Nitrokörpers mindestens 0·008, also mindestens ebenso gross ist, wie diejenige des Cyankörpers.

9. *p*-Tolylsynaldoximacetat $(p)CH_3.C_6H_4-C-H \atop \quad\quad\quad\quad \| \atop \quad\quad\quad\quad N-OCOCH_3$ $=177.$

Das nach Etard aus *p*-Xylol bereitete *p*-Tolylaldehyd giebt ein Antioxim vom Schmelzp. 79—80° und ein Synaldoxim vom Schmelzp. 108—110°. Letzteres erzeugte das bei 85° schmelzende Acetat; dasselbe ergab:

Angewandt 0·177 g in 100 ccm.

$A = 0·01.$

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000625	0·009375	0·02803	0·00046717
120	2	0·001225	0·008775	0·05675	0·00047291
180	3	0·001825	0·008175	0·08751	0·00038639
240	4	0·002350	0·007650	0·11634	0·00048458
1080	18	0·006775	0·003225	0·49147	0·00045500
1260	21	0·007525	0·002475	0·60643	0·00048129

Mittel **0·000475**.

II.

t_m	t_s	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000635	0·009365	0·02849	0·00047483
120	2	0·001230	0·008770	0·05700	0·00047500
180	2	0·001825	0·008175	0·08751	0·00048639
240	4	0·002325	0·007675	0·11492	0·00047883
1080	18	0·006850	0·003150	0·50169	0·00046444
1440	24	0·007925	0·002075	0·68298	0·00047484

Mittel **0·000476**.

Mittel aus beiden Reihen $C = $ **0·000475**.

Die Konstante des *p*-methylierten Aldoxims ist wider Erwarten ziemlich niedrig; das Methyl bewirkt danach nicht, wie in vielen Fällen, z. B. bei den fetten Aldoximen, eine besonders grosse Labilität der Molekel, die sich eben in einer besonders grossen Konstanten der Zersetzungsgeschwindigkeit äussern würde; im Gegenteil ist das *p*-Methylderivat danach sogar stabiler, als die nicht methylierte Muttersubstanz. Auch vom Anisderivat ist es nicht wesentlich verschieden, obgleich sich die Gruppen CH_3 und OCH_3 doch recht erheblich unterscheiden.

10. Cumin-(= *p* Isopropyl-)Aldoximacetat

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - C_6H_4 - \underset{\displaystyle \overset{\|}{N} - OCOCH_3}{C} - H$$

war nur unter grossen Verlusten in geringer Menge darstellbar; es krystallisiert aus Äther oder Ligroïn, aber nur langsam und schlecht, schmolz bei 60—61° und roch stets schwach nach Essigsäure und Nitril. Trotz der danach erwarteten grossen Zersetzungsgeschwindigkeit erwies sich dieselbe merkwürdigerweise sehr klein und sank nach einiger Zeit plötzlich noch auf mehr als die Hälfte. Eine erste Beobachtungsreihe ergab:

$A = 0·01$.

t_m	t_{st}	a	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000250	0·009750	0·01100	0·0001833
120	2	0·000450	0·009550	0·01200	0·0001000
300	5	0·001000	0·009000	0·04576	0·0001525
540	9	0·001800	0·008200	0·08619	0·0001599
1440	24	0·001850	0·008150	0·08630	0·0000600
1800	30	0·001900	0·008100	0·08690	0·0000500

Eine zweite, mit frisch bereitetem Material angestellte Reihe führte zu ganz ähnlichen Werten. Auf Erklärung dieser Erscheinung musste ebenso verzichtet werden, wie auf die Ermittelung einer Konstanten.

Metasubstituierte Benzaldehyde und ihre stereoisomeren Oxime wurden in ziemlicher Zahl dargestellt, in der Absicht, an ihren

Acetaten den Unterschied zwischen Meta- und Parastellung hinsichtlich der Geschwindigkeit der Nitrilbildung zu konstatieren. Jedoch scheiterten diese Versuche, wie bereits bemerkt, mit einer einzigen Ausnahme daran, dass die metasubstituierten Synaldoxime sich schon durch Essiganhydrid sehr rasch in Nitrile umwandelten.

Ich beschränke mich daher auf eine ganz kurze Ausführung der bisher noch nicht beschriebenen Substanzen.

Metabromaldehyd, von Herrn Günther aus Amidobenzaldehyd durch Diazotierung nach Erdmann und Behandlung mit Kupferbromür nach Sandmeyer als Öl erhalten, liefert ein bei 72° schmelzendes Antioxim und ein bei 104° schmelzendes Synoxim.

Metatolylaldoxim schmilzt in der Antikonfiguration bei 75°, in der Synkonfiguration bei 97—99°; das Acetat des letzteren, in sehr geringer Menge gewonnen, bei 72°.

11. Metanitro-Synbenzaldoximacetat

$$m\ NO_2.C_6H_4.C-H \atop \quad\quad\quad\ \| \atop \quad\quad\quad N-OCOCH_3 \quad = 208$$

konnte nur höchst mühsam in fast reinem Zustande durch sechsmaliges Umkrystallisieren erhalten werden; es blieb stets schwach gelblich gefärbt und schmilzt bei 75°.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000230	0·009770	0·01011	0·00016850
120	2	0·000360	0·009640	0·01592	0·00013267
180	3	0·000520	0·009480	0·02319	0·00012328
240	4	0·000660	0·009340	0·02965	0·00012354
360	6	0·000880	0·009120	0·04001	0·00011115
540	9	0·001240	0·008760	0·05750	0·00010648

Mittel C = **0·000128.**

Die Konstante dieses einzig untersuchbaren Metaderivates ist zwar nicht scharf ausgefallen, konnte auch wegen Materialmangels nicht kontrolliert werden. Jedesfalls zeichnet sie sich aber durch einen auffallend kleinen Wert aus, was um so mehr zu beachten ist, als die des isomeren Paranitrokörpers mindestens 0·0008 beträgt, also etwa sieben Mal so gross ist.

Die Acetate orthosubstituierter Benzaldoxime mussten ganz ausser Betracht bleiben. Bisher sind nur Orthochlor- und Orthonitrobenzaldoxim auch in der Synkonfiguration bekannt; ersteres ist aber schwer zugänglich und nach den Angaben Behrends auch zur Nitril-

bildung sehr geneigt; letzteres nach Goldschmidt und v. Rietschoten vom Schmp. 135—137° erhalten, widersetzte sich, wohl wegen seiner stark negativen Natur, der Acetylierung ziemlich energisch und gab nur wenig und unscharf schmelzendes Acetat. Endlich mag daran erinnert werden, dass ebenso alle Oxybenzaldoxime zur Untersuchung nicht tauglich sind, weil sie gleich den meisten Orthokörpern nur in der Antikonfiguration bestehen.

Von metaparasubstituierten Benzaldoximen ergaben nur die des Piperonals befriedigende Resultate, dessen Decinate sich durch Krystallisationsfähigkeit und Stabilität vorteilhaft vor den übrigen auszeichnen.

Piperonalantialdoxim schmilzt bei 104°, Piperonalsynaldoxim bei 146°, das Acetat des letzteren bei 99°.

12. Piperonalsynaldoximacetat $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3-\underset{\underset{\displaystyle N-OCOCH_3}{\|}}{C}-H = 207.$

0·414 g in 200 ccm; $A = 0{\cdot}01$.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·000675	0·009325	0·03035	0·00050583
120	2	0·001250	0·008750	0·05799	0·00048325
180	3	0·001800	0·008200	0·08619	0·00047885
240	4	0·002300	0·007700	0·11351	0·00047295
1080	18	0·006775	0·003225	0·49147	0·00045506
1440	24	0·007875	0·002125	0·67264	0·00046710
		Mittel	**0·000477**		
60	1	0·000625	0·009375	0·02803	0·00046717
120	2	0·001250	0·008750	0·05799	0·00048325
180	3	0·001775	0·008225	0·08486	0·00047144
240	4	0·002300	0·007700	0·11351	0·00047296
1440	24	0·007925	0·002075	0·68298	0·00047429
1800	30	0·008550	0·001450	0·83863	0·00046590
		Mittel	**0·000473**.		

Mittel aus den 2 Reihen $C = $ **0·000475**.

Eine zweite, hier nicht wiedergegebene Versuchsreihe führte zu dem ebenso gut stimmenden Mittelwerte von 0·00047425.

Die Konstante des Piperonalkörpers ist danach fast identisch mit der des *p*-Tolylderivates ($C = 0{\cdot}000479$), und von der des Benzaldoxims selbst ($C = 0{\cdot}000552$) nur wenig verschieden.

Den Beschluss der Reihe bilde das dem Benzsynaldoximacetat sehr ähnliche, ebenfalls durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete

13. Thiophensynaldoximacetat $C_4H_3S-\underset{\|}{C}-H$ $=169$.
$N-OCOCH_3$

0·169 g in 100 cc. $A=0{\cdot}01$.

t_m	t_{st}	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	C
60	1	0·00060	0·00940	0·02687	0·0004478
120	2	0·00105	0·00895	0·04818	0·0004015
180	3	0·00150	0·00850	0·07058	0·0003921
240	4	0·00200	0·00800	0·09691	0·00040379
360	6	0·00285	0·00715	0·14569	0·00040468
1620	27	0·00795	0·00205	0·68825	0·00042430
			Mittel **0·000412**.		
60	1	0·00055	0·00945	0·02457	0·0004095
120	2	0·00105	0·00895	0·04818	0·0004015
180	3	0·00155	0·00845	0·07314	0·0004063
360	6	0·00275	0·00725	0·13966	0·0003879
600	10	0·00435	0·00560	0·24720	0·0004120
1440	24	0·00743	0·00257	0·59040	0·0004100
1500	25	0·00755	0·00245	0·60750	0·0004050
			Mittel **0·000405**.		

Mittel aus beiden Reihen: $C=$ **0·000408**.

Die Konstante des Thiophenkörpers kommt danach der des Anisaldoxims am nächsten; gleich dieser beträgt sie etwa 4/5 von derjenigen des Benzaldoxims. Das einmal rein isolierte Thiophenderivat ist also nicht, wie ich nach Beobachtungen an wohl nicht völlig reinem Material annehmen zu sollen glaubte, labiler, sondern umgekehrt etwas beständiger als das Benzolderivat.

Zwei den eigentlichen aromatischen Aldoximen ferner stehende Oxime zeigten ein abnormes Verhalten.

Zimtsynaldoximacetat, $C_6H_5.CH:CH-\underset{\|}{C}-H$
$N-OCOCH_3$, vom Schmelzpunkt 72—73°, besitzt, ähnlich dem Cuminaldoximacetat, eine auffallend kleine, aber noch viel rascher abnehmende Zersetzungsgeschwindigkeit. Dieselbe begann in der ersten Stunde mit 0·00015 und sank von da an ziemlich regelmässig, bis sie nach 48 Stunden auf etwa ein Drittel dieses Wertes angelangt war. Ein konstanter Wert war nirgends zu beobachten.

p-Tolylformoximacetat, $CH_3.C_6H_4.CO-\underset{\|}{C}-H$
$N-OCOCH_3$, verhielt sich noch abweichender. Die Lösung dieses mir von Herrn

Söderbaum übermittelten Oxims verbrauchte schon nach einer Viertelstunde fast genau die doppelte Menge derjenigen Barytlösung, die zur Neutralisation der beim völligen Zerfall freiwerdenden Essigsäure hätte beansprucht werden sollen; d. i. 10 ccm neutralisierten ungefähr 20 ccm Baryt. Ferner nahm von da ab der Säuregehalt der Lösung nicht zu, sondern, wenn auch nur sehr langsam, ab. Ob diese Erscheinung auf eine weitere Spaltung des Nitrils (*p*-Tolylcyanids) in *p*-Tolylsäure und Blausäure zurückzuführen ist, oder darauf, dass dieses Nitril, oder vielleicht sogar das Oximacetat, als Säure zu fungieren vermag, muss dahingestellt bleiben.

Die Geschwindigkeitskonstanten der insgesamt zwölf Aldoximacetate, bei welchen genügend scharfe Resultate erhalten wurden, führen, nach steigenden Werten angeordnet, zu folgender Reihenfolge der Acetate:

1.	Metanitroderivat	$C = 0{\cdot}000128$	7.	Benzaldehydderivat	$C = 0{\cdot}000552$
2.	Parachlorderivat	$C = 0{\cdot}000371$	8.	*p*-Äthoxylderivat	$C = 0{\cdot}000564$
3.	Thiophenderivat	$C = 0{\cdot}000408$	9.	*p*-Bromderivat	$C = 0{\cdot}000619$
4.	Anisderivat	$C = 0{\cdot}000410$	10.	*p*-Jodderivat	$C = 0{\cdot}000696$
5.	Piperonalderivat	$C = 0{\cdot}000474$	11.	*p*-Cyanderivat	$C = 0{\cdot}0008$ (?)
6.	*p*-Methylderivat	$C = 0{\cdot}000475$	12.	*p*-Nitroderivat	$C < 0{\cdot}0008$.

Die Geschwindigkeit des spontanen Zerfalls der Acetate in Essigsäure und Säurenitril ist danach für die verschiedensten substituierten Benzaldoxime, wie für das Benzaldoxim selbst, von derselben Grössenordnung; die zersetzlichsten Oxime, das *p*-Nitro und *p*-Cyansubstitutionsprodukt, zersetzen sich immerhin unter gleichen Bedingungen, nur etwa sechsmal rascher, als das beständigste, das *m*-Nitrosubstitutionsprodukt. Bereits diese Zusammensetzung lässt aber erkennen, dass die Erwartung, mit welcher diese Versuche begonnen und ausgeführt wurden, aus den Zerfallsgeschwindigkeiten eine einigermassen einfache Beziehung zu der Konstitution der betreffenden Körper herzuleiten, so gut wie völlig getäuscht worden ist. Man könnte eher umgekehrt euphemistisch sagen, dass die erhaltenen Resultate gerade durch den Mangel eines direkten Zusammenhanges zwischen der Natur der Substituenten und der Beständigkeit der dieselben enthaltenden Molekeln beachtenswert sind. So z. B. stellt sich das *p*-Methylderivat trotz der Verschiedenheit zwischen Methyl und Halogen mit seinem Werte (0·000479) zwischen Chlor- und Brom-Körper; die Werte für die doch recht verschiedenen Aldoxime: Anisaldoxim (0·000411) und Thiophenaldoxim (0·000408) sowie für *p*-Tolylaldoxim (0·000475) und Piperonaldoxim (0·000474) sind nahezu gleich; wird im Benzaldoximacetat Chlor eingesetzt, so wird

die Konstante kleiner, substituiert man Brom und Jod, so wird sie grösser; sie fällt auf $^4/_5$ des Wertes, wenn für Wasserstoff Methoxyl (HC_3O) eingesetzt wird, wird aber sogar noch etwas grösser, als die des Benzaldoxims, wenn man Äthoxyl (C_2H_5O) einfügt, u. s. w.

Nach alledem ist es selbstverständlich, dass eine Parallele irgend welcher Art zwischen dem Einfluss der Radikale auf den Verlauf dieser intramolekularen Zersetzung der aromatischen Aldehydderivate und auf die Affinitätskonstanten der aromatischen Säuren nicht gezogen werden kann. Die zahlreichen auf ihr Leitvermögen von Ostwald untersuchten substituierten Benzoësäuren zeigen im allgemeinen eine direkte Abhängigkeit dieser Grösse von der Natur des am Benzolrest eingetretenen Substituenten und deren Entfernung vom Karboxyl: so wird die Stärke der Benzoësäure in aufsteigender Reihenfolge vermehrt durch Brom, Chlor, Cyan, die Nitrogruppe und wohl überhaupt durch alle negativen Gruppen, also auch bei Ersatz des Benzolrestes durch den Thiophenrest; vermindert wird sie durch Methyl und Methoxyl in Parastellung. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Benzaldoximacetates wird vermehrt allerdings auch durch die meisten negativen Gruppen, nämlich durch Brom, Jod, Cyan und Nitro, ebenfalls in aufsteigender Wirksamkeitsskala — und verringert ebenfalls durch Methyl und Methoxyl: aber abgesehen davon, dass diese einzelnen Gruppen im ersteren Falle spezifisch anders wirken als im letzteren, machen hier auch das Chlor und der Thiophenrest die Molekel stabiler, haben also einen ähnlichen Effekt wie Methyl und Methoxyl. Freilich darf daran erinnert werden, dass auch die Affinitätskonstante manchmal gegen die Erwartung beeinflusst wird; es ist z. B. die orthomethylierte Benzoësäure nicht schwächer, sondern doppelt so stark wie die Benzoësäure selbst. Immerhin ist es dort eine Ausnahme, was hier die Regel wird. Eine gewisse Erklärung hierfür dürfte in dem Umstande liegen, dass den Affinitätskonstanten der Säuren ein sehr einfacher statischer Zustand zu Grunde liegt, d. i. ihre Dissociationstendenz in $RCOO$ und H, während es sich beim Zerfall der Aldoximacetate in Säurenitril und Essigsäure um eine völlige Zersetzung einer Molekel in zwei Molekeln, also um einen doch komplizierteren und zwar dynamischen Vorgang handelt. So dürfte im letzteren Falle neben dem sogenannten elektrochemischen Charakter der Substituenten, welcher bekanntlich die Bindungsverhältnisse sämtlicher Atome des Molekel beeinflusst, vor allem auch die Grösse und Raumerfüllung der Substituenten von wesentlichem Einfluss sein, wonach die zur Ausscheidung von Essigsäure erforderlichen Gruppen H und $`OCOCH_3$ bald genähert und bald entfernt werden. —

Endlich ist zu berücksichtigen, dass die Geschwindigkeit der Nitrilbildung aus Aldoximacetaten, mit Rücksicht auf die bei 25° vorgenommene Bestimmung der Affinitätskonstanten der Säuren, ebenfalls für dieselbe Temperatur ermittelt wurde; bei dieser Temperatur werden aber die verschiedenen Acetate möglicherweise nicht in wirklich vergleichbaren Zuständen der intramolekularen Atombewegung sich befinden; die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Körper werden alsdann nur sehr angenähert vergleichbar sein und vielleicht auch aus diesem Grunde so wenig direkte Beziehungen zur Konstitution aufweisen. Deshalb sind Versuche in Angriff genommen, den Einfluss der Temperatur auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Aldoximacetate genauer zu untersuchen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist grossenteils von Herrn A. Häuptli ausgeführt worden; ich statte demselben für seine Mitwirkung auch hierdurch meinen besten Dank ab.

Würzburg, Chemisches Laboratorium der Universität.

Dielektrizitätskonstante und chemisches Gleichgewicht.

Von

W Nernst.

(Aus den Göttinger Nachrichten Nr. 12. 1893.)

Die elektrische Energie eines Systems geladener Konduktoren beträgt bekanntlich

$$\tfrac{1}{2}\,\Sigma e V,$$

wenn e und V Elektrizitätsmengen und Potential der einzelnen Konduktoren bedeuten; wird das System in ein dielektrisches Medium eingetaucht, so sinkt die Energie auf

$$\frac{1}{2D}\,\Sigma e V,$$

worin D die Dielektrizitätskonstante ($D.E$) des Mediums bedeutet[1]). Wird das System ohne sonstige Veränderung an der gegenseitigen Entfernung und elektrischen Ladung der einzelnen Konduktoren aus einem Medium mit der $D.E.D_1$ in ein solches mit der $D.E.D_2$ übergeführt, so ist damit ein Verlust an Arbeitsfähigkeit (freier Energie) von

$$\left(\frac{1}{D_1}-\frac{1}{D_2}\right)\tfrac{1}{2}\,\Sigma e V$$

verbunden. Ein an der Grenze zweier dielektrischen Medien befindlicher elektrisch geladener Punkt erfährt also eine Kraftwirkung, die ihn in dasjenige mit der grösseren $D.E$ hineinzuziehn trachtet.

Diese Sätze erscheinen anwendbar auf die Verteilung eines Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln oder zwischen Lösungsmittel und Dampfraum; die Ionen als elektrisch geladene Punkte erfahren hiernach eine Anziehung seitens des Mediums, das die grössere $D.E$ besitzt, und in dieser Anziehung haben wir ein Moment zu erblicken,

[1]) Zur Vermeidung von Missverständnissen sei noch ausdrücklich bemerkt, dass natürlich V das Potential des Systems in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante 1 (Luft) darstellt. (Nachtr. Anm.)

das stets dahin wirkt, die Verteilung der Ionen zu gunsten des Mediums mit der grösseren $D.E$ zu verschieben.

Von allen Medien, die wir kennen, hat Wasser nach den bekannten Untersuchungen von Cohn und Arons die grösste $D.E$ (80); thatsächlich konnte ich zeigen[1]), dass der Verteilungskoëffizient der Ionen zwischen Wasser und jedem beliebigen andern Medium eine exceptionelle Grösse nach der Richtung hin besitzt, dass die freien Ionen fast vollständig in das Wasser hineingehen. Auf Grund der Gesetze, die ich über das Phänomen der auswählenden Löslichkeit entwickelte, wies ich darauf hin, dass die hervorragende Fähigkeit des Wassers, gelöste Stoffe elektrolytisch zu spalten, sich darauf zurückführen lässt, dass die Löslichkeit der Ionen in Wasser sehr gross ist im Vergleich zu der in andern Lösungsmitteln. Es scheint also, als ob hierbei die grosse $D.E$ des Wassers eine wesentliche Rolle spielt.

Die Gleichungen, zu denen obige Anschauungen hinführen, sind leicht zu entwickeln. Wir betrachten einen binären Elektrolyt, der sich zwischen zwei Lösungsmitteln verteilt; wenn die Lösungsmittel mischbar sind, so denken wir uns eine Wand eingeschaltet, die nur den Molekülen des Elektrolyten, nicht aber denen der beiden Lösungsmittel den Durchgang gestattet. Im Gleichgewicht betrage im Lösungsmittel I die Konzentration der elektrisch neutralen Moleküle C_0, die der Ionen C; im Lösungsmittel II seien die entsprechenden Grössen bez. c_0 und c. Natürlich kann die Rolle eines Lösungsmittels auch vom Dampfraum gespielt werden.

Die Gleichung der Dissociationsisotherme liefert

$$(1) \qquad K_1 C_0 = C^2 \text{ und } K_2 c_0 = c^2$$

wenn K_1 und K_2 die Dissociationskonstanten in beiden Medien bedeuten. Der Verteilungssatz liefert

$$(2) \qquad C_0 = k_0 c_0,$$

wenn k_0 den Verteilungskoëffizienten der elektrisch neutralen Moleküle bedeutet. Schliesslich muss die äussere Arbeit, die geleistet wird, wenn wir aus I nach II eine kleine Quantität elektrisch neutraler Moleküle hinein- und die äquivalente Quantität freier Ionen von II nach I zurückbefördern, gleich null sein, und da der erste Teil dieser Arbeit, Gleichgewicht vorausgesetzt, verschwindet, so muss auch der zweite gleich null sein.

Die Teilungskoëffizienten der beiden Ionen seien k_1 und k_2; dieselben sind vollkommen analog der Grösse k_0 und kommen jedem Ion

---

[1]) Gött. Nachr. vom 15. Okt. 1890; diese Zeitschr. 8, 110 (1891).

wie jeder elektrisch neutralen Molekülgattung zu; sie bedingen bei dem erwähnten Transport den Arbeitsbetrag (diese Zeitschr. **9**, 140)

$$RT ln \frac{C}{k_1 c} \text{ bez. } RT ln \frac{C}{k_2 c}.$$

Es superponieren sich darüber elektrische Kräfte und zwar einerseits diejenigen, die durch eine Verschiedenheit der dielektrischen Wirkung beider Medien bedingt werden, und zweitens solche, die einer Potentialdifferenz[1] E zwischen beiden Medien ihre Entstehung verdanken; erstere liefern den Arbeitsbetrag, wie oben erörtert,

$$\left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) \tfrac{1}{2} \Sigma e V = \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) \frac{V_1}{2} \text{ bez. } \frac{V_2}{2}$$

indem wir mit V_1 bez. V_2 das Potential der elektrochemisch gemessenen Elektricitätsmenge 1 auf den positiven bez. negativen Ionen bezeichnen; letzteren entspricht die Arbeit $+ E$ bez. $- E$, wenn E die Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen des betrachteten Systems bedeutet. In Summe wird also der Arbeitsbetrag

$$RT ln \frac{C}{k_1 c} + \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) \frac{V_1}{2} + E$$

für die positiven und

$$RT ln \frac{C}{k_2 c} + \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) \frac{V_2}{2} - E$$

für die negativen Ionen. Da die Summe verschwinden muss, so wird

$$RT\left(2 ln \frac{C}{c} - ln k_1 k_2\right) + \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) \frac{V_1 + V_2}{2} = 0.$$

Numerische Prüfungen dieser Gleichung sind zunächst nicht möglich, weil k_1, k_2, V_1 und V_2 uns unbekannt sind; wohl aber lässt sich das qualitative Resultat entnehmen, dass unter sonst gleichen Verhältnissen C im Vergleich zu c wachsen wird, je grösser D_1 im Vergleich zu D_2 wird. Je grösser die Dielektrizitätskonstante eines Mediums ist, um so grösser wird unter sonst gleichen Umständen die elektrische Dissociation gelöster Stoffe.

Zu diesem Resultat gelangt man auch durch folgende Betrachtung, die in mancher Hinsicht vielleicht anschaulicher ist. Ausser den gegenseitigen elektrostatischen Anziehungen zwischen positiven und negativen Ionen, die allein für sich wirkend den Zusammentritt zum elektrisch neutralen Molekül bewirken würden, müssen Kräfte auftreten, welche

[1]) Inbetreff dieser vgl. diese Zeitschr. **9**, 139 (1892).

auf Trennung hinarbeiten; über die Natur der letzteren wissen wir noch nichts Sicheres, möglicherweise aber sind sie wenigstens zum Teil elektrodynamischen Ursprungs und erzeugt durch die Bewegungen, welche die Ionen im Sinne der kinetischen Theorie vollführen [1]). Die Konkurrenz zwischen diesen beiden Arten von Kräften bedingt das Dissociationsgleichgewicht; erstere sind mit der Temperatur wohl sicher unveränderlich, letztere hingegen nicht. Vergrösserung der *D.E.* des Mediums schwächt nur die elektrostatischen Kräfte und bedingt demgemäss eine Zunahme des Dissociationsgrades.

Über die elektrolytische Dissociation in verschiedenen Lösungsmitteln liegt bisher leider nur wenig Material vor; doch deutet folgende Reihe wohl auf eine Beziehung zwischen *D.E.* und Dissociation hin.

Medium.	*D.E.*	Elektrolytische Dissociation.
Gasraum	1·0	Nicht nachweisbar bei gewöhnl. Temperaturen.
Benzol	2·3	Äusserst geringes, aber sicher vorhandenes Leitungsvermögen gelöster Stoffe weist auf spurenweise Dissociation hin.
Äthylalkohol	25	Deutlich vorhanden.
Wasser	80	Sehr stark.

Von Kablukoff [2]) wurde gefunden, dass Chlorwasserstoff in Benzol, Xylol und Hexan (*D.E.* = 2·2 — 2·4) sehr schwach, in Äther (*D.E.* = 4·4) merklich stärker, und sehr viel besser der Reihe nach in Isobutylalkohol (*D.E.* = 19), Äthylalkohol (*D.E.* = 27) und Methylalkohol (*D.E.* = 35) leitet [3]); es findet also ein sehr auffälliger Parallelismus zwischen Leitungsvermögen und *D.E.* statt und zwar in dem erwarteten Sinne.

Wie ferner Wakeman [4]) konstatierte, geht durch Zusatz von Alkohol zu Wasser die Dissociation gelöster Säuren stets zurück; derselbe Umstand verkleinert natürlich die *D.E.* Mit der Temperatur nimmt die *D.E.* des Wassers ab und zwar beträgt sie [5]) bei 4° 82, bei 10° 80,

[1]) Im Sinne dieser Anschauung würde Diamagnetismus des Mediums auf diese Kräfte einwirken; doch dürfte der Diamagnetismus der gewöhnlichen Lösungsmittel zu wenig voneinander verschieden sein, als dass er bestimmenden Einfluss gewinnen könnte.

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 429. 1889.

[3]) Die Zahlen für die Dielektrizitätskonstanten sind grossenteils den neueren Messungen von Landolt und Jahn (diese Zeitschr. **10**, 289. 1892) entnommen.

[4]) Diese Zeitschr. **11**, 49. 1893.

[5]) Lebedew, Wied. Ann. **44**, 307. 1891.

bei 31° 74; hierin liegt also ein Moment, das zurückdrängend auf die Dissociation einwirkt; thatsächlich ist ein Zurückgehen der elektrischen Dissociation mit wachsender Temperatur häufig zu konstatieren [1].

Bekanntlich zeigen einzelne Stoffe, wie z. B. organische Säuren, eine stufenweise Dissociation, indem sie zunächst aus Doppelmolekülen in die einzelnen Moleküle und hierauf in die Ionen sich spalten. Wir können wohl mit einiger Sicherheit annehmen, dass letztere Dissociation um so leichter vor sich geht, je weiter die erstere fortgeschritten ist, und wir werden daher umgekehrt erwarten können, dass Lösungsmittel um so stärker Doppelmoleküle zu spalten vermögen, d. h. eine um so grössere dissociierende Kraft besitzen, je grösser ihre *D.E.* ist. Dies bestätigt sich vollkommen: geringe dissociierende Kraft besitzen nach den Messungen von Eykman und besonders Beckmann die Kohlenwasserstoffe (*D.E.* = 2·2—2·4), Schwefelkohlenstoff (*D.E.* = 2·6) und Chloroform (*D.E.*?); eine grössere Äther (*D.E.* = 4·4), die Ester (*D.E.* = 6—9) und vor allem die Alkohole (*D.E.* = 16—33) und Säuren (*D.E.*?); obenan steht auch hier das Wasser (*D.E.* = 80). Aus eigenen Erfahrungen (l. c.) kann ich hinzufügen, dass Essigsäure bei 80° in Benzol gelöst merklich stärker dissociiert ist als in Dampfform unter gleichen Bedingungen der Konzentration, entsprechend dem Umstande, dass sie im ersteren Falle in einem Medium erheblich grösserer *D.E.* (2·3) sich befindet wie im letzteren (*D.E.* = 1·0).

Da die Kenntnis der Dielektricitätskonstanten in mancher Hinsicht von Wert zu werden verspricht, so habe ich mich bemüht, eine Methode auszuarbeiten, die ihre einfache und dabei hinreichend genaue Bestimmung ermöglicht. Durch einige Abänderungen der von Palaz [2]) ausgearbeiteten Methode hoffe ich dies Ziel erreicht zu haben; in der Brückenkombination ersetze ich zwei Zweige durch zwei Kondensatoren grosser Kapazität, den dritten durch einen Trog zur Aufnahme des Dielektrikums und den vierten durch einen Messkondensator von variabeler Kapazität; je zwei gegenüberliegende Punkte der Brücke wurden mit einem Induktorium und einem Telephon verbunden. Bei sehr guter Isolierung sämtlicher Kondensatoren ist das Minimum ziemlich scharf; man kann es völlig scharf erhalten, wenn man im Nebenschluss zu den beiden letztgenannten Kondensatoren grosse kapazitätsfreie Widerstände legt, die man passend abgleicht, indem man zunächst ungefähr auf das „Kapazitätsminimum", hierauf auf das „Widerstandsminimum"

[1]) Nernst, diese Zeitschr. **2**, 623. 1888; vgl. auch Arrhenius, ib. **9**, 339. 1892.

[2]) Beibl. **11**, 259. 1887.

und schliesslich genau auf das erstere einstellt. Beide Minima haben merklich verschiedene Klangfarbe; bei einer Veränderung der kompensierenden Widerstände hört man ein Summen, bei einer Verschiebung des Messkondensators ein Knistern im Telephon. Es bietet keine besonderen Schwierigkeiten, nach dieser Methode, deren eingehende Beschreibung alsbald erfolgen soll, auch die *D.E.* leitender Flüssigkeiten, wie Alkohol und selbst Wasser, zu bestimmen[1]).

Wir haben also, um kurz unser Ergebnis zusammenzufassen, durch theoretische Betrachtung es wahrscheinlich gemacht, dass sowohl der Dissociation in Ionen wie auch der komplexen Moleküle in einfachere ein starkes dielektrisches Vermögen des Mediums günstig ist, und diesen Satz durch eine Reihe verschiedenartiger Erfahrungsthatsachen bestätigt gefunden. Wenn aber auch die Dielektrizitätskonstanten deutlich mitbestimmend für das chemische Gleichgewicht sein dürften, so sind zweifellos doch noch andere massgebende Faktoren vorhanden; letzteren konnten wir durch Einführung von Teilungskoëffizienten gerecht werden, wobei die Ionen genau wie elektrisch neutrale Moleküle zu behandeln waren. Die Gleichungen, die ich auf Grund dieser spezielleren Anschauung erhielt, sind mit den von Riecke[2]) und mir (l. c.) früher auf thermodynamischem Wege erhaltenen im Einklang.

[1]) Eine kurze Mitteilung findet sich in den Gött. Nachr. vom 1. Dez. 1893.
[2]) Riecke, Gött. Nachr. 1890 Nr. 14; diese Zeitschr. 7, 97. 1891.

Erwiderung auf eine Bemerkung des Herrn Retgers.

Von

W. Nernst.

Herr Retgers bemerkt diese Zeitschrift **12**, 621: „Nebenher will ich noch bemerken, dass ‚amorph‘ und ‚krystallinisch‘ überhaupt streng zu trennen sind, sowohl was die beiden Begriffe, als was ihre Eigenschaften betrifft. Übergänge zwischen beiden bestehen nicht. Ich kann deshalb gegen Ansichten, wie sie z. B. Herr Nernst in seiner Theoret. Chemie S. 65 verkündigt, dass amorphe Körper eigentlich aus krystallinischen Teilen zusammengesetzt seien und dass die Krystallstruktur deshalb als charakteristisch für den festen Aggregatzustand zu betrachten sei, nicht genug Widerspruch erheben, weil sie vollkommen im Streit sind mit der Wirklichkeit.“

Ich erlaube mir dagegen zu citieren, was an der angeführten Stelle meines Buches gesagt ist:

„Den krystallisierten Körpern werden die amorphen gegenübergestellt, in welchen alle Richtungen in Bezug auf sämtliche physikalische Eigenschaften gleichwertig sind. Indessen führen gewisse Umstände, insbesondere das elastische Verhalten [1]), zu der Vermutung, dass auch manche amorphe feste Körper aus Krystallfragmenten, die sich durch ihre Kleinheit der direkten Wahrnehmung entziehen, zusammengesetzt seien; sollte sich diese Vermutung in Zukunft allgemein bestätigen, so wäre die Krystallstruktur geradezu als charakteristisch für den festen Aggregatzustand zu betrachten.“

Ich glaube, dass hiernach kein Grund für mich vorliegt, mit Herrn Retgers sachlich über obige Frage zu debattieren. Nur soviel möchte ich mir zu bemerken erlauben, dass Herr Retgers meiner Meinung nach nicht den Schatten eines Beweises für oder gegen die in meinem Buche mit aller Vorsicht gemachte Vermutung erbracht hat.

Wer es ist, der mit grosser Sicherheit über Dinge spricht, von denen wir noch gar nichts wissen, dürfte nicht zweifelhaft sein, wenn

[1]) Vergl. W. Voigt, Wied. Ann. **38**, 573 (1889); Gött. Nachr. 1889. S. 519 u. 1890. S. 541.

man Herrn Retgers S. 620 davon sprechen hört, dass man sich die „Krystallmoleküle facettiert denken muss“ (sic!). Um aber nicht auch meinerseits unvorsichtig zu citieren, lasse ich Herrn Retgers selber seine neuen Anschauungen „verkündigen“:

„Mit dem Namen Krystallmoleküle sind die kleinsten existierbaren Krystallindividuen gemeint. Man muss sie facettiert denken, z. B. bei Steinsalz als kleine Würfel, bei Kalkspat als kleine Rhomboëder. Sie bestehen aus Kombinationen von chemischen oder Gasmolekülen. Ausser diesen beiden Arten von Molekülen . . . kann man nach meiner Ansicht nicht umhin, noch eine dritte Art anzunehmen, welche man ‚feste‘ oder ‚amorphe Moleküle‘ nennen könnte“ u. s. w.

Da Herr Retgers als Hauptgrund gegen die Annahme einer krystallinischen Struktur der amorphen Körper anführt, dass man die Krystallfragmente der letzteren noch nicht gesehen hat, so muss ich wohl annehmen, dass er von den Molekülen nur aus eigener Anschauung spricht, wenn anders ich nicht so unhöflich sein wollte, an seiner Konsequenz in wissenschaftlichen Fragen ein wenig zu zweifeln.

Über die Dissociation von Kaliumtrijodid in wässeriger Lösung.

Von

Alexander A. Jakovkin.

Auf Grund ihrer kryoskopischen Forschungen bewiesen Le Blanc und Noyes[1]), dass Jod in Wasserlösung von Kaliumjodid mit dem letzteren chemisch vereinigt sei und stellten dabei die Behauptung auf, dass diese Verbindung teilweise auf Jod und Kaliumjodid nach dem Typus der nicht elektrolytischen Dissociation dissociiert sei. Gleicher Meinung war Meyer Wildermann[2]), die Verbindung von Brom mit Kaliumbromid betreffend. Es ist jedoch kaum zulässig auf Grund dieser Forschungen hin weder die Form derartiger Verbindungen noch den Grad ihrer Dissociation endgültig zu beurteilen.

Unterdessen sind die Erscheinungen der nicht elektrolytischen Dissociation in Lösungen, mit Ausnahme einer geringen Zahl von Spezialarbeiten[3]), bis jetzt fast ganz unerforscht geblieben.

Zur Forschung derartiger Erscheinungen kann eine in jüngster Zeit die erfolgreichsten Resultate liefernde Methode angewandt werden, — es ist die der halbdurchlassenden Membranen.

Angenommen, wir hätten in einer Lösung folgendes Gleichgewichtssystem: $KJ \cdot mJ_2 \rightleftarrows KJ + mJ_2$, so könnten wir diese Lösung von der Schicht Wassers mittels einer solchen Membrane trennen, welche nur eins der Dissociationsprodukte, keineswegs aber die Verbindung, oder das zweite durchlassen könnte. Dann würde Jod so lange durch diese Membrane durchdringen, bis sein Druck in der Wasserschicht dem Dissociationsdrucke des freien Jods in Jodkaliumlösung gleichkommt. Wenn wir jetzt das Quantum von Jod in Wasserlösung und in der von Kaliumjodid bestimmen, die Konzentration von Kaliumjodid uns auch bekannt ist, so gelangen wir in den Besitz aller zum Auflösen der Dissociationsgleichung nötiger Grössen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 401.

[2]) Über cyklische Gleichgewichte: Diese Zeitschr. **11**, 407.

[3]) Z. B. Über die Dissociation des Oxyhämoglobins in wässeriger Lösung von r: Diese Zeitschr. **11**, 794.

Diese Methode kann überall angewandt werden, wo es sich darum handelt, die Erscheinungen der nicht elektrolytischen Dissociation in Lösungen zu erforschen. Der Erfolg hängt vollständig von der gelungenen Wahl der Membranen ab.

Für viele specielle Fälle kann die erwähnte Methode vereinfacht werden. Für das System $KJ \cdot mJ_2 \rightleftarrows KJ + mJ_2$ kann eine Schicht Schwefelkohlenstoff, der ein bedeutendes Quantum von Jod aufzulösen vermag, als solche Membrane dienen, wobei zwischen dem Quantum Jod in der Wasser- und Schwefelkohlenstofflösung ein Gleichgewicht eintritt, unabhängig von dem Konzentrationsgrade der beiden Schichten: auf ein Jodmolekül im Wasser kommen 410 Moleküle J_2 im Schwefelkohlenstoff[1]).

Demzufolge können gewöhnlich ungeachtet der Jodlösung im Wasser nur die Erscheinungen des Gleichgewichts der wässerigen Lösung von $KJ \cdot mJ_2$ und der Schwefelkohlenstofflösung von Jod ins Auge gefasst werden.

Nehmen wir an, wir haben in einem Volume v der Kaliumjodidlösung 1 Molekül mit dem unterschwefligsauren Natrium titrierten Jods, daraus sind x Teile dissociiert und $1-x$ in Vereinigung mit Kaliumjodid.

Wenn wir das ganze Quantum von Kaliumjodid mit a bezeichnen (die Zahl der Kaliumjodidmoleküle auf ein Jodmolekül), so wird $a-1+x$ das Quantum des freien Kaliumjodids darstellen. Auf solche Weise erhalten wir für unser Gleichgewichtssystem $KJ \cdot mJ_2 \rightleftarrows KJ + mJ_2$ eine folgende Dissociationsgleichung

$$(a-1+x)x^m = kv(1-x). \qquad (1)$$

Um die Richtigkeit der Formel zu prüfen sind Versuche der Verteilung von Jod in Schwefelkohlenstoff und der Kaliumjodidlösung in drei verschiedenen Konzentrationsgraden nämlich zu 8,40 und 100 g JK in 1 Liter Lösung angestellt worden, wobei die Temperatur circa 20° betrug. Beim Übergange von einer Konzentration zur anderen wurde die Jodlösung mit einer Kaliumjodidlösung von bestimmter Konzentration verdünnt. Die Resultate dieser Forschungen finden sich in drei folgenden Tabellen.

In der ersten Spalte jeder Tabelle wird das Quantum des titrierten Jod auf 1 Liter der Kaliumjodidlösung, in der zweiten dieselbe Grösse für Schwefelkohlenstoff, in der dritten der Dissociationsgrad angegeben. Der Dissociationsgrad wird durch Division der Konzentrationsgrösse

[1]) Berthelot und Jungfleisch, Ann. de chim. et phys. 1872, **26**, 407.

von Jod im Schwefelkohlenstoff durch die um 410 mal vergrösserte Konzentrationsgrösse von Jod in Kaliumjodidlösung erhalten. In der vierten Spalte finden wir das Volum von einem Moleküle J_2 in Kaliumjodidlösung, ausgedrückt in Liter, in der fünften das Quantum von Kaliumjodidmolekül auf ein Jodmolekül und in der sechsten, die mit 10^6 multiplizierte $k = \frac{(a-1+x)x}{v(1-x)}$, welche auf die Vermutung hin ausgerechnet wurde, dass in der Gleichung I $m = 1$, d. h. dass wir in der Lösung die Verbindung KJ_3 haben.

Tabelle I. 8 g KJ in 1 Liter.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.	4·766	109·9	0·05624	53·29	2·568	1809
2.	3·676	71·25	0·04727	69·09	3·329	1707
3.	3·290	61·44	0·04557	77·21	3·721	1710
4.	2·150	35·42	0·04018	118·2	5·693	1673
5.	1·546	23·93	0·03775	164·3	7·920	1662
6.	1·166	16·75	0·03504	218·0	10·51	1590
7.	0·9314	13·03	0·03412	272·7	13·14	1577
8.	0·6466	9·017	0·03401	392·9	18·94	1628
9.	0·4122	5·817	0·03442	616·2	29·70	1663
10.	0·3569	4·974	0·03400	712·0	34·31	1648
11.	0·1338	1·893	0·03451	1898·8	91·50	1704
					Mittel	1670

Tabelle II. 40 g KJ in 1 Liter.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.	14·91	57·38	0·009386	17·04	4·106	1729
2.	11·99	42·63	0·008672	21·19	5·106	1699
3.	6·992	22·98	0·008016	36·33	8·753	1726
4.	5·681	18·23	0·007827	44·71	10·76	1727
5.	4·021	12·58	0·007631	63·18	15·22	1732
6.	3·096	9·688	0·007632	82·03	19·77	1760
7.	2·048	6·043	0·007197	124·10	29·89	1688
8.	2·028	6·044	0·007269	125·3	30·18	1706
9.	1·638	4·855	0·007230	155·05	37·36	1727
10.	1·388	4·056	0·007127	183·0	44·08	1690
11.	1·258	3·706	0·007185	201·8	48·63	1708
12.	0·7866	2·258	0·007002	322·9	77·81	1678
13.	0·4595	1·269	0·006720	701·3	169·0	1621
					Mittel	1707

Tabelle III. 100 g KJ in 1 Liter.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.	30·27	41·95	0·003380	8·392	5·056	1641
2.	17·43	22·17	0·003102	14·57	8·778	1662
3.	10·39	12·84	0·003014	24·45	14·73	1698
4.	7·122	7·991	0·002737	35·66	22·87	1683
5.	4·949	5·853	0·002884	51·52	30·92	1680
6.	2·717	3·134	0·002814	93·49	56·32	1670
7.	1·913	2·198	0·002802	132·8	79·99	1672
8.	1·318	1·499	0·002774	192·7	116·1	1662
					Mittel	1671

Aus den angeführten Daten ersehen wir, dass die Grösse k sich als ziemlich beständig erweist (im Gleichgewichtssystem $KJ_5 \rightleftarrows KJ + 2J_2$ könnte dieselbe zwischen $^{10180}/_{10^8}$ und $^{461}/_{10^8}$ schwanken). Wir haben also, ohne Zweifel, in dieser Lösung eine sehr wenig auf Kaliumjodid und Jod dissociierte Verbindung KJ_3 (Kaliumtrijodid).

Die Schwankungen der Konstante nach einer Richtung hin, welche durch Versuchsirrtümer sich nicht erklären lassen, finden wir bloss im 1.—7. Versuch der Tabelle I, was vielleicht durch Bildung einer kleinen Anzahl von komplexen $(KJ)_2J_2$ erklärt werden könnte.

Je grösser das Volum ist (d. h. bei proportioneller Zunahme der thätigen Masse eines der Dissociationsprodukte), vermindert sich anfänglich der Dissociationsgrad, erreicht jedoch bald eine konstante Grösse. So sehen wir z. B. in Tabelle I, dass bei den Versuchen 7—11 der Dissociationsgrad unverändert geblieben ist, das Volum sich jedoch 7fach vergrössert hat, in Tabelle II veränderte sich der Dissociationsgrad um 5%, das Volum ist 6mal grösser geworden; in Tabelle III wächst das Volum aufs 5fache bei faktisch unverändertem Dissociationsgrade.

Hierauf schliessen wir, dass der Verteilungskoëfficient von Jod zwischen der Lösung von Kaliumjodid und Schwefelsauerstoff sich als unveränderlich erweist im Falle, dass Kaliumjodid im Überschusse vorhanden ist; mit anderen Worten findet das Gesetz von Henry-Berthelot nicht nur für typische Lösungen statt, sondern auch für die unzweifelhaft chemischen, teilweise dissociierten Verbindungen, wenn eins der Dissociationsprodukte sich in bedeutendem Überschusse vorfindet.

Meiner Ansicht nach sprechen derartige Erscheinungen zu gunsten der Theorie der Lösungen von Berthelot und Mendelejeff.

Moskau, November 1893.

Über die Wärmeausdehnung einiger Lösungen in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Von

G. Tammann und **Wilhelm Hirschberg.**

In zwei früheren Mitteilungen[1]) hat der eine von uns gezeigt, dass Lösungen sich in vielen Beziehungen so verhalten, als ob sie aus reinem Lösungsmittel bestehen, welches einem erheblichen äusseren, von der Konzentration der Lösung abhängigen Druck unterworfen ist. Nun unterscheidet sich das Wasser von allen übrigen Flüssigkeiten dadurch, dass es sich unter höheren Drucken stärker als unter niederen Drucken ausdehnt; bei allen übrigen Flüssigkeiten stösst man auf das entgegengesetzte Verhalten.

Falls durch Auflösung irgend eines Stoffes der Binnendruck der Lösung gegenüber dem des Lösungsmittels erhöht wird, so müssen sich die wässerigen Lösungen von denjenigen in anderen Lösungsmitteln betreffs ihrer Wärmeausdehnungen wesentlich unterscheiden, und zwar werden wässerige Lösungen sich mit steigender Konzentration stärker ausdehnen als Wasser, dagegen Lösungen in anderen Lösungsmitteln mit steigender Konzentration schwächer als das betreffende reine Lösungsmittel. Dass wässerige Lösungen sich in der That so verhalten, ist allgemein und an zahlreichen Beispielen bekannt. Für die Lösungen in anderen Lösungsmitteln liegt nur ein sehr geringes Beobachtungsmaterial vor; soviel uns bekannt nur folgende Messungen: an Lösungen von Wasser in Alkohol von D. Mendelejew[2]), an Lösungen von Sublimat in Alkohol von J. Schröder[3]) und an Lösungen von Salicylsäure in Alkohol von Folgheraiter[4]). Dieses Material zu vermehren und nach jener Richtung hin zu prüfen ist der Zweck vorliegender Arbeit.

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 676. 1893 und **13**, 173. 1894.

[2]) Über die Verbindungen von Alkohol mit Wasser. St. Petersburg, Doktorschrift 1865. S. 115.

[3]) Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **18**, 18. 1886.

[4]) N. Cim. **27**, 5—21. 1881.

Die Versuchsmethode war die dilatometrische. Das Dilatometer bestand aus einem cylindrischen Gefäss von ca. 2 ccm Inhalt, dessen eines Ende eine 400 mm lange Röhre von möglichst gleichmässigem Kaliber mit Teilung und dessen anderes Ende eine kürzere umgebogene, am Ende verdickte und abgeschliffene Röhre trug. Das Dilatometer konnte bequem gefüllt, entleert und mit einer Druckschraube, welche ein dünnes Kautschukplättchen gegen das abgeschlossene Röhrenende drückte, verschlossen werden (siehe physik.-chemische Messungen von W. Ostwald). Das die Teilung tragende Rohr wurde sorgfältig nach Hallström kalibriert und das Verhältnis des Volumens eines Teilstriches der Röhre zum Dilatometervolumen bis zum Nullpunkt der Teilung durch Auswägung mit Quecksilber bis auf die siebente Dezimale sicher bestimmt. (Bei den Dilatometern für alkoholische Lösungen betrug dieses Verhältnis ca. 0·00012.) Ferner wurde für jedes Dilatometer der Ausdehnungskoëffizient des Glases zwischen 0° bis 30° bestimmt. Es wurden Werte zwischen 0·0000261 bis 0·0000299 gefunden. Das Volumen jeder Lösung wurde bei vier verschiedenen Temperaturen bestimmt, erstens bei 0° in schmelzendem Eise und dann in der Nähe von 10°, 20° und 30°. Zu diesem Zwecke wurden die Dilatometer nebst einem in $^1/_{10}{}^0$ geteilten, mit dem Luftthermometer verglichenen Quecksilberthermometer in Wasserbäder mit guter Rührvorrichtung bis zum Stande ihrer Menisken versenkt und für Temperaturkonstanz des Bades bis auf $^1/_{50}{}^0$ während 10—15 Minuten Sorge getragen, dann erst erfolgte die Ablesung der Temperatur und des Lösungsvolumens. Schliesslich wurden alle Volumina einer Lösung auf das Volumen derselben bei 0° als Einheit bezogen und für die Temperaturen genau 10°·00, 20°·00 und 30°·00 die entsprechenden Volumina graphisch interpoliert.

I. Lösungen in Äthylalkohol.

Zur Darstellung möglichst wasserfreien Alkohols liessen wir käuflichen Alcohol absolutus 8 Tage lang unter häufigem Umschütteln mit ungelöschtem Kalk in Berührung. Eine sorgfältige Bestimmung des spezifischen Gewichts am Destillat ergab bei 15°/4° 0·7951; demnach enthielt der zu den Versuchen benutzte Alkohol 0·5 °/₀ Wasser. Die zu lösenden Substanzen wurden sorgfältig entwässert. Teils wurden die Lösungen nach genauerem Abwägen des Alkohols und der zu lösenden Substanz (Jod, Eisenchlorid, Sublimat) hergestellt, teils wurden dieselben von ungefähr bekannter Konzentration bereitet, um dann später durch Abdampfen und Wägung der gelösten Substanz in geeigneter nicht hygroskopischer Verbindung analysiert zu werden. Die Konzentration der

Lösung ist durch die Anzahl von Grammen m, gelöst in 100 g Alkohol, ausgedrückt worden.

Mit dem zu allen Lösungen benutzten Alkohol wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, deren Resultat, verglichen mit dem von Pierre[1]), folgt:

Spezifische Volumina des Alkohols:

$t =$	0·00°	10·00°	20·00°	30·00°
	1·00000	1·01071	1·02165	1·03303
Pierre	1·00000	1·01066	1·02168	1·03307

Spezifische Volumina von Lösungen in Alkohol, bezogen auf das Volumen jeder Lösung bei 0°.

Gelöste Substanz	m	$t = 10·00°$	$t = 20·00°$	$t = 30·00$
Chlorcalcium	1·28	1·01051	1·02131	1·03248
	8·63	1.00999	1·02020	1·03060
	25·11	1·00872	1·01771	1·02697
Jodnatrium	10.31	1·01006	1·02026	1·03082
	15·65	1·00989	1·01990	1·03008
	26·68	1·00964	1·01933	1·02922
Kaliumacetat	4·61	1·01043	1·02109	1·03211
	8·03	1·01022	1·02075	1·03150
	11·26	1·00990	1·02050	1·03084
Quecksilberchlorid	12·00	1·01067	1·02144	1,03259
	25·09	1·01062	1·02112	1·03214
	35·70	1·01040	1·02090	1·03191
Weinsäure	12·78	1·01000	1·02034	1·03097
	25·07	1·00970	1·01941	1·02989
Salicylsäure	5·90	1·01039	1·02120	1·03227
	15·90	1·01003	1·02049	1·03118
	33·30	1·00970	1·01941	1·02991
Äthylbenzoat	19·83	1·01028	1·02098	1·03203
	39·66	1·01039	1·02101	1·03199
Boreol	17·12	1·01027	1·02100	1·03219
	32·38	1·01020	1·02069	1·03150
Acetanilid	6·49	1·01036	1·02105	1·03189
	10·82	1·01019	1·02062	1·03134
Jodkalium	1·32	1·01041	1·02118	1·03203
Bromammonium	2·57	1·01023	1·02080	1·03160
Ammoniumnitrat	2·59	1·01015	1·02058	1·03116
Eisenchlorid	4·78	1·01034	1·02109	1·03214
Jod	2·3	1·01044	1·02109	1·03200

[1]) Ann. de chim. et de phys. (3) **15**, 325. 1845.

II. Vergleich der Isobaren der Lösungen mit den Isobaren des Alkohols.

In einer früheren Arbeit[1]) hat der eine von uns gezeigt, dass bei wässerigen Lösungen die thermodynamischen Flächen der Lösungen mit der des Wassers zusammenfallen, wenn man den Anfangspunkt der Druckzählung für jede Oberfläche um ein gewisses Stück nach der Richtung der zunehmenden Druckwerte verschiebt.

Für Lösungen in anderen Lösungsmitteln besitzen wir jetzt ebenfalls ein Beobachtungsmaterial, an dem sich eine Prüfung in dieser Richtung verlohnt. Allerdings sind uns die Isothermen dieser Lösungen nicht bekannt, dafür aber zahlreiche Isobaren für den äusseren Druck einer Atmosphäre, von denen wir sogleich sehen werden, dass sie innerhalb des untersuchten Temperaturintervalles mit je einer Isobare höheren Druckes des Lösungsmittels zusammenfallen. Koinzidieren aber successiv alle Isobaren für den Druck einer Atmosphäre verschieden konzentrierter Lösungen mit den Isobaren des Lösungsmittels, dann wird es sehr wahrscheinlich, dass die Koinzidenz auch bei den Isothermen der Lösungen und den um gewisse Stücke auf der p-Axe verschobenen Isothermen des Lösungsmittels stattfindet, oder dass alle thermodynamischen Flächen der Lösungen, wenn die Anfangspunkte ihrer Druckzählung um gewisse Stücke auf der p-Axe verschoben werden, mit der Fläche des Lösungsmittels zusammenfallen.

Die folgende Tabelle enthält für die Drucke von 1—500 Atmosphären die spezifischen Volumina des Alkohols, bezogen auf das Volumen des Alkohols bei 0° unter dem entsprechenden Druck. Aus der Tabelle Nr. 43 von Amagat[2]) wurden die Volumina bei 20° und 40° entnommen auf das Volumen des Alkohols bei 0° unter dem entsprechenden Druck bezogen und mittels der 3 Volumina bei 0°, 20° und 40° das Isobarendiagramm konstruiert, aus diesem wurden dann für die Temperaturen 10°, 20° und 30° die tabellierten Volumina entnommen. Ausserdem sind in der Tabelle zur bequemen Interpolation die mittleren Änderungen des Volumens pro Atmosphäre unter $\frac{\Delta v}{\Delta p}$ angegeben.

Druck	$t = 10{\cdot}00^\circ$	$\frac{\Delta v}{\Delta p}$	$20{\cdot}00^\circ$	$\frac{\Delta v}{\Delta p}$	$30{\cdot}00^\circ$	$\frac{\Delta v}{\Delta p}$
1	1·01068	0·76	1·02166	1·94	1·03305	2·76
50	1·01030	0·74	1·02069	1·22	1·03167	2·06
100	1·00998	0·47	1·02008	1·05	1·03062	1·62
200	1·00951	0·43	1·01903	0·84	1·02900	1·31
300	1·00908	0·37	1·01816	0·70	1·02769	1·12
400	1·00871	0·22	1·01746	0·51	1·02657	0·92
500	1·00849		1·01695		1·02565	

[1]) Diese Ztschr. **13**, 173. 1894. [2]) Ann. de chim. et de phys. (6) **29**, 518. 1893.

Die Punkte der Kurve für 1 Atmosphäre sind unseren Messungen entnommen.

Mit Hilfe dieser Tabelle ist im folgenden der Vergleich der Lösungen unter dem äusseren Druck einer Atmosphäre mit den Isobaren des Lösungsmittels unter verschiedenen Drucken durchgeführt. Es wurde für die Isobare einer Lösung diejenige Isobare des Lösungsmittels, mit der sie koinzidiert, aufgesucht; oder genauer, es wurden für die spezifischen Volumina der Lösungen bei 10°, 20° und 30° diejenigen Drucke im Isobarendiagramm des Lösungsmittels aufgesucht, die jenen Volumina entsprechen. Unter Δk sind in folgenden Tabellen diese Drucke verzeichnet. Das Mittel aus denselben giebt den Druck (Δk) derjenigen Isobare des Lösungsmittels, die am genauesten mit der Volumenkurve der Lösung für den Druck einer Atmosphäre übereinstimmt.

	Δk				
m	10°	20°	30°	(Δk)	$\frac{\Delta k}{m}$
Chlorcalcium					
1·28	22	18	21	20	14·8
8·63	99	90	99	96	11·1
25·11	397	364	355	372	15·6
					13·8
Jodnatrium					
10·31	89	85	90	88	6·7
15·65	120	117	134	124	7·9
26·68	172	171	186	176	8·5
					7·7
Kaliumacetat					
4·61	33	17	29	26	5·6
8·03	61	45	42	49	6·1
11·26	117	66	83	89	7·9
					6·5
Quecksilberchlorid					
12·00	0	11	17	9	0·8
25·09	8	28	33	23	0·9
35·70	36	39	42	39	1·1
					0·9
Jodkalium					
1·32	35	25	37	32	25
Bromammonium					
2·57	59	45	51	52	20
Ammoniumnitrat					
2·59	70	59	74	68	26

	Δk				
m	10°	20°	30°	(Δk)	$\frac{\Delta k}{m}$
Eisenchlorid					
4·78	50	29	33	37	7·7
Jod					
2·3	32	27	38	32	14
Weinsäure					
12·78	90	79	83	84	6·6
25·07	159	164	145	156	6·2
					6·4
Salicylsäure					
5·90	38	23	28	30	5·0
15·90	90	66	74	77	4·8
33·30	138	164	144	149	4·5
					4·8
Äthylbenzoat					
19·83	52	36	37	42	2·1
39·66	38	24	38	33	0·8
Borneol					
17·12	53	34	31	39	2·3
32·38	63	50	68	60	1·8
					2·0
Acetanilid					
6·49	42	32	42	39	6·0
10·82	65	56	66	62	5·7
					5·8

Untersucht man die Abweichungen der einzelnen Druckwerte von dem Mittelwerte (Δk), so findet man, dass dieselben ganz unregelmässig verteilt sind; bei den 28 untersuchten Lösungen wachsen in 6 Fällen

die Δk-Werte mit der Temperatur, in 10 Fällen nehmen dieselben ab, und in 12 Fällen findet unregelmässige Zu- und Abnahme statt. Die höchsten Abweichungen vom Mittelwerte finden sich beim Kaliumacetat, 28 Atmosphären, und Calciumchlorid, 25 Atmosphären, die nächstgrössten Abweichungen übersteigen nicht 15 Atmosphären. Als Mittelwert aller Abweichungen ergiebt sich ± 7 Atmosphären. Dieser Fehler wird durch einen Fehler von nur $^1/_{40}{}^0$ bei der Temperaturmessung sowohl unserer als auch der Bestimmungen von Amagat bedingt. Demnach ist bei noch genauerer Feststellung des Isobarendiagramms des Alkohols und der Volumina seiner Lösungen eine noch bessere Koinzidenz der Volumenkurven der Lösungen mit den Isobaren des Alkohols zu erwarten.

III. Lösungen in Äthyläther.

Zu den Versuchen wurde über Natriummetall destillierter Äther benutzt. Die Lösungen wurden durch Abwägen und Verdampfen zur Trockne analysiert. Ein Ausdehnungsversuch mit Äther gab folgendes mit den Beobachtungen von Pierre gut übereinstimmendes Resultat.

Spezifische Volumina des Äthers.

	0°	10°	20°	30°
	1·00000	1·01532	1·03147	1·04851
Pierre	1·00000	1·01541	1·03152	1·04860

Spezifische Volumina von Lösungen in Äther, bezogen auf das Volumen bei 0°.

Gelöste Substanz	m	$t = 10°$	$t = 20°$	$t = 30°$
Benzoësäure	10·14	1·01427	1·02960	1·04550
	20·28	1·01335	1·02795	1·04236
Salicylsäure	33·19	1·01257	1·02577	1·03962
Naphtalin	15·54	1·01394	1·02855	1·04382
	28·80	1·01343	1·02732	1·04193
Sublimat	5·70	1·01513	1·03122	1·04834

Das folgende Isobarendiagramm des Äthers ist nach der Tabelle No. 42 von Amagat[1]) entworfen und ganz so eingerichtet, wie das für Alkohol gegebene.

Druck in Atmosph.	$t = 10°$	$\frac{\Delta v}{\Delta p}$	$t = 20°$	$\frac{\Delta v}{\Delta p}$	$t = 30°$	$\frac{\Delta v}{\Delta p}$
1	1·01540		1·03170		1·04890	
		1·18		2·96		4·52
50	1·01481		1·03022		1·04664	
		1·42		2·64		4·86
100	1·01410		1·02890		1·04421	
		1·06		2·50		3·92
150	1·01357		1·02765		1·04225	
		1·28		2·54		3·62
200	1·01293		1·02638		1·04044	
		0·79		1·68		2·98
300	1·01214		1·02470		1·03746	
		0·61		1·64		2·04
400	1·01153		1·02306		1·03542	
		0·64		1·17		2·22
500	1·01089		1·02189		1·03320	

Mit Hilfe dieser Tabelle wurden für die oben gegebenen spezifischen Volumina der Lösungen die ihnen entsprechenden Drucke Δk interpo-

[1]) Ann. de chim. et de phys. (6) **29**, 517. 1893.

liert und in folgender Tabelle, die ganz wie die Tabelle beim Alkohol eingerichtet ist, tabelliert.

	m	10°	20°	30°	(Δk)	$\frac{\Delta k}{m}$
Benzoësäure	10·14	88	73	74	78	7·7
	20·28	167	138	147	151	7·4
Salicylsäure	33·19	246	236	228	237	7·1
Naphtalin	15·54	115	114	110	113	7·3
	28·80	161	163	159	161	5·6
Sublimat	5·76	20	15	13	16	2·8

Auch bei ätherischen Lösungen koinzidieren die Isobaren unter dem Druck einer Atmosphäre in befriedigender Weise mit den Isobaren höheren Drucks des reinen Äthers.

IV.

Schliesslich folgen noch die Volumina zweier Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Auch in diesen beiden Fällen sind die spezifischen Volumina der Lösungen kleiner als die entsprechenden Volumina des reinen Lösungsmittels, verglichen unter gleichen äusseren Drucken, entsprechend dem Umstande, dass auch Schwefelkohlenstoff und Benzol sich unter höherem äusseren Druck weniger ausdehnen als unter niederem Druck.

	10°	20°	30°
Schwefelkohlenstoff rein	1·01151	1·02345	1·03590
Lösung von Naphtalin $m = 30{\cdot}19$	1·01048	1·02118	1·03221
Benzol rein	1·01187	1·02431	1·03688
Lösung von Benzoësäure $m = 8{\cdot}7$	1·01135	1·02360	1·03602

Für die 3 bis jetzt genauer untersuchten Lösungsmittel ordnen sich die $\frac{\Delta k}{m}$ Werte wie folgt: bei alkoholischen liegen dieselben innerhalb der Grenzen 1—25, bei Äther zwischen 3—8 (Sublimat und Salicylsäure, die einzigen in ätherischer und alkoholischer Lösung untersuchten Stoffe, haben in ätherischer Lösung einen grösseren $\frac{\Delta k}{m}$-Wert als in alkoholischer Lösung), schliesslich sind die $\frac{\Delta k}{m}$-Werte in wässerigen Lösungen sehr viel grösser als in alkoholischer und ätherischer Lösung und zwar sind dieselben besonders gross bei den Lösungen von Elektrolyten, wie aus folgender Zusammenstellung, zu deren Berechnung die früher[1]) gefundenen Δk-Werte benutzt sind, hervorgeht: $\frac{\Delta k}{m}$ bei HCl 80, bei $NaCl$ 103, bei H_2SO_4 150, bei Na_2SO_4 90 und bei Rohrzucker 19.

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 173. 1894.

Über die Affinitätsgrössen einiger schwefelhaltigen Substitutionsderivate von der Essigsäure und der Propionsäure.

Von

J. M. Lovén.

In der Abhandlung „Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben“ von W. Ostwald[1]) finden sich auch Angaben über die elektrischen Leitfähigkeiten und die daraus berechneten Affinitätskonstanten der Thiodiglykolsäure und der Dithiodiglykolsäure. An einigen damit homologen oder sonst in naher Beziehung stehenden Säuren habe ich derartige Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnis ich hier mitteilen möchte.

Die Messungen sind nach der Methode von Kohlrausch — Arrhenius — Ostwald[2]) ausgeführt worden, und gelten für 25°.

Da es sich um die Benutzung einer von verschiedenen Seiten geprüften und bewährten Methode handelt, dürfte es überflüssig sein weitere Einzelheiten anzuführen. Bemerkt sei, dass das zur Herstellung der Lösungen verwendete Wasser keine nachweisbare Spur Ammoniak enthielt und auch keine mit den von mir benutzten Apparaten messbare Leitfähigkeit zeigte.

Auch bin ich völlig der Bezeichnungsweise von Ostwald (l. c.) gefolgt. Nur habe ich, um die Beurteilung der Wahl der als endgültige Werte angenommenen Zahlen K zu erleichtern, neben der mit „$100\,m$ gef.“ bezeichneten Kolumne, welche offenbar die aus den Leitfähigkeiten direkt berechneten Dissociationsgrade in Prozenten $\left(100\cdot\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)$ darstellt, eine mit „$100\,m$ ber.“ bezeichnet aufgeführt, welche die mit 100 multiplizierten aus der Dissociationsgleichung:

$$\frac{m^2}{v(1-m)} = k$$

[1]) Diese Zeitschr. 3, 170. 1889.

[2]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II. Teil 1, S. 628 u. ff.

herausberechneten m-Werte oder, was offenbar dasselbe ist, die positive Wurzel der Geichung:

$$x^2 + Kvx = 100Kv$$

enthält. Die Übereinstimmung dürfte, wenn man von denjenigen Zahlen absieht, die den konzentriertesten ($v = 2$ und 4) Lösungen, für welche die Gasgesetze wohl nicht gültig sind, und den verdünntesten, in welchen die Dissociation bis zur Bildung merklicher Mengen zweiwertiger Ionen fortgeschritten ist, entsprechen, im allgemeinen als befriedigend anzusehen sein.

Um einen Anhaltspunkt für die Vergleichung meiner Messungen mit denen von Ostwald zu geben, teile ich zunächst das Ergebnis meiner Bestimmungen an einer durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigten Thiodiglykolsäure mit.

Tab. 1. Thiodiglykolsäure $(HOCOCH_2)_2S$.

$\mu_\infty = 358$.

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
2	9·98	2·79	3·08	0·0400
4	14·82	4·14	4·33	0·0447
8	21·47	6·00	6·06	0·0478
16	30·37	8·48	8·47	0·0491
32	42·04	11·74	11·76	0·0488
64	58·25	16·27	16·21	0·0494
128	79·7	22·3	22·1	0·0498
256	107·1	29·9	29·7	0·0499
512	140	39·1	39·1	0·0489
1024	183	51·1	49·9	0·0522

$K = 0·049$.

Zum Vergleich mögen die von Ostwald für dieselbe Säure erhaltenen Werte hier wiedergegeben werden:

v	μ	$100m$	$100k$
32	41·9	11·70	0·0485
64	58·2	16·17	0·0488
128	80·1	22·38	0·0504
256	108·6	30·40	0·0518
512	145	40·5	0·0538
1024	190	53·2	0·0592

Innerhalb des Verdünnungsgebietes $v = 32 - 256$ stimmen meine und Ostwalds Zahlen vorzüglich, bei den höheren Verdünnungen zeigen sich Abweichungen, auf deren Erklärung ich verzichten muss. Ich möchte hervorheben, dass meine oben mitgeteilten Bestimmungen ganz unabhängig von den Ostwaldschen ausgeführt worden sind, indem sogar

seine Zahlen mir nicht zugänglich waren, als ich diesen Teil der Arbeit vollbrachte.

$$\begin{matrix} HOCO.CH.CH_3 \\ S \\ HOCO.CH.CH_3 \end{matrix}$$

Tab. 2. α-Thiodilaktylsäure (s. o.) monosymmetrisch.

Schmelzpunkt 125° $\mu_\infty = 356$

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
2	9·26	2·60	3·08	0·0347
4	14·74	4·14	4·33	0·0447
8	20·93	5·88	6·06	0·0459
16	30·74	8·68	8·47	0·0511
32	42·57	11·95	11·76	0·0507
64	57·24	16·08	16·21	0·0481
128	79·69	22·38	22·10	0·0504
256	105·4	29·61	29·69	0·0487
512	139	39·05	39·09	0·0487
1024	181	50·9	49·95	0·0515

$K = 0{\cdot}049.$

$$\begin{matrix} HOCO.CH.CH_3 \\ S \\ HOCO.CH.CH_3 \end{matrix}$$

Tab. 3. α-Thiodilaktylsäure (s. o.) wahrscheinlich asymmetrisch.

Schmelzpunkt 109° $\mu_\infty = 356$

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
2	8·65	2·43	2·91	0·0303
4	13·68	3·84	4·08	0·0384
8	19·79	5·56	5·73	0·0409
16	28·25	7·94	8·00	0·0428
32	40·00	11·24	11·18	0·0445
64	55·34	15·55	15·43	0·0447
128	74·61	20·96	21·24	0·0434
256	102·7	28·85	28·40	0·0457
512	143?	40·2	37·5	0·0526
1024	181	50·9	48·3	0·0514

$K = 0{\cdot}044.$

Die α-Thiodilaktylsäure (α-Schwefelpropionsäure, αα'-Äthylsulfiddikarbonsäure) habe ich in zwei unzweifelhaft stereisomeren Formen erhalten, die sich in Bezug auf ihre Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt und, wie hier ersichtlich, merklich, wenn auch nicht sehr erheblich, hinsichtlich der Affinität unterscheiden. Die höher schmelzende, monosymmetrisch krystallisierende hat dieselbe Affinitätskonstante wie die Thiodiglykolsäure, während die niedriger schmelzende um 11 Prozent schwächer ist.

Meine bisher publizierten Angaben über die Thiodilaktylsäure[1]) beziehen sich auf die erstgenannte Form.

Über diese Isomerieverhältnisse werde ich demnächst an einer anderen Stelle näher berichten.

Tab. 4. β-Thiodilaktylsäure (Thiodihydrakrylsäure, ωω'-Diäthylsulfiddikarbonsäure) $(HOCOCH_2CH_2)_2S$.

$\mu_\infty = 356$

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
16	12·2	3·43	3·46	0·00761
32	17·4	4·89	4·87	0·00786
64	24·5	6·88	6·82	0·00794
128	33·7	9·47	9·48	0·00774
256	46·4	13·03	13·14	0·00763
512	62·6	17·59	18·05	0·00733
1024	83·5	23·46	24·19	0.00702

$K = 0·0078$.

Diese bisher nicht beschriebene Säure ist viel schwächer als die isomere α-Thiodilaktylsäure, indem jene eine 6—7 mal geringere Konstante besitzt. Das Verhältnis zwischen den Konstanten der α und β schwefelsubstituierten Säuren ist somit grösser als das zwischen den entsprechenden Oxysäuren, indem die Konstanten der Milchsäure und β-Oxypropionsäure sich wie 4·4 : 1 verhalten, aber geringer als bei den Halogensubstitutionsprodukten, da z. B. die Konstante der Jodessigsäure 8·3mal grösser ist als diejenige der β-Jodpropionsäure.

Tab. 5. α-Thiolaktylglykolsäure $S\begin{matrix} HOCOCH_2 \\ HOCOCH.CH_3 \end{matrix}$.

$\mu_\infty = 357$

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
2	9·52	2·67	3·05	0·037
4	14·65	4·13	4·29	0·0448
8	21·28	5·96	6·01	0·0472
16	30·37	8·51	8·38	0·0494
32	41·68	11·68	11·65	0·0482
64	56·91	15·94	16·06	0·0472
128	78·74	22·06	21·90	0·0488
256	106	29·68	29·44	0·0489
1024	179	50·2	48·72	0·0493

$K = 0·048$.

[1]) Journ. f. pr. Ch. N. F. **29**, 373 (1884).

Tab. 6. β-Thiolaktylglykolsäure (Thioglykolhydrakrylsäure) $\begin{matrix} HOCO.CH_2-S \\ | \\ HOCO.CH_2-CH_2 \end{matrix}$.

$\mu_\infty = 357$

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
8	15·66	4·39	4·38	0·0252
16	22·23	6·23	6·14	0·0258
32	31·13	8·72	8·57	0·0260
64	42·57	11·92	11·90	0·0253
128	59·65	16·71	16·39	0·0262
256	80·49	22·55	22·34	0·0256
512	104·2	29·19	29·99	0·0235
1024	136·2	38·16	39·45	0·0230

$K = 0·025$.

Tab. 7. $\alpha\beta$-Thiodilaktylsäure (Thiolaktylhydrakrylsäure) $\begin{matrix} HOCOCH_2-CH_2 \\ S \\ HOCO-CH-CH_3 \end{matrix}$.

$\mu_\infty = 356$

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
2	5·93	1·67	2·02	0·0141
4	9·36	2·63	2·85	0·0177
8	14·07	3·95	4·01	0·0203
16	19·92	5·60	5·62	0·0207
32	28·30	7·95	7·85	0·0214
64	37·88	10·64	10·92	0·0198
128	55·34	15·55	15·07	0·0222
256	75·16	21·11	20·61	0·0221
512	100·24	28·16	27·80	0·0216
1024	135·0	37·9	36·8	0·0226

$K = 0·021$.

Diese drei Säuren sind in Bezug auf den Schwefel unsymmetrisch, indem ein Schwefelatom je zwei unter sich verschiedene Reste verknüpft. Der Einfluss der Stellung des substituierenden Schwefels macht sich deutlich zu erkennen, indem die α-Thiolaktylglykolsäure, wie zu erwarten war, an Stärke den symmetrischen α-Thiosäuren gleichkommt, die zwei anderen aber ungefähr halb so grosse Konstanten besitzen.

Als Säuren vom Typus der Dithiodiglykolsäure habe ich die α- und β-Dithiodilaktylsäure in Bezug auf ihre Leitfähigkeiten untersucht. Beide sind bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer löslich, indem erstere 56·8, letztere sogar etwa 1000 Teile Wasser zur Lösung bedarf, weshalb die Messungen bei entsprechend hohen Verdünnungen anfangen mussten.

Tab. 8. α-Dithiodilaktylsäure (αα'-Diäthylbisulfiddikarbonsäure)

$$\begin{array}{c} HOCOCH.CH_3 \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ HOCOCH.CH_3 \end{array}$$

$\mu_\infty = 356$

v	μ	100m gef.	100m ber.	100k
16	41·16	11·56	11·30	0·0944
32	55·17	15·50	15·59	0·0889
64	74·9	21·04	21·29	0·0876
128	102·2	28·7	28·6	0·0903
512	171·4	48·1	48·6	0·0873
1024	216·8	60·9	60·4	0·0926

$K = 0·090$.

Tab. 9.

β-Dithiodilaktylsäure (ωω'-Diäthylbisulfiddikarbonsäure) $(HOCOCH_2CH_2)_2S_2$

$\mu_\infty = 356$

v	μ	100m gef.	100m ber.	100k
256	52·16	14·65	14·07	0·0098
512	67·7	19·02	19·29	0·0087
1024	91	25·6	26·1	0·0086

$K = 0·0090$.

Diese Säuren sind also beide stärker als die um ein Atom Schwefel ärmeren, während aber bei der α-Säure die Konstante nahezu verdoppelt wird, steigt sie bei der β-Säure nur von 0·0078 bis auf 0·0090, also im Verhältnis 1 : 1·16.

Bemerkenswert ist, dass ich die Affinitätskonstante der α-Dithiodilaktylsäure um 38 % grösser fand als Ostwald diejenige der Dithiodiglykolsäure ($K = 0·065$). Bei den nach meiner Erfahrung beträchtlichen Schwierigkeiten, diese Säure in zuverlässig reinem Zustande zu erhalten, habe ich von einer Wiederholung der Messungen an derselben Abstand genommen.

Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Brenztraubensäure entsteht eine Säure, für welche ich aus neuerdings[1]) mitgeteilten Gründen die Konstitution

$$\begin{array}{c} HOCO.CH.CH_3 \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ HOCO.CH.CH_3 \end{array}$$

[1]) Journ. f. pr. Chem., N. F. 47, 173 ff. (1893).

angenommen habe. Es schien mir von einigem Interesse zu untersuchen, inwieweit diese Formel durch die Ergebnisse der Messungen des elektrischen Leitvermögens bestätigt wird.

Tab. 10.

α-Trithiodilaktylsäure (αα'-Diäthyltrisulfiddikarbonsäure) $\begin{array}{c} HOCO.CH.CH_3 \\ | \\ S_3 \\ | \\ HOCO.CH.CH_3 \end{array}$.

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
8	26·21	7·36	7·68	0·0731
16	37·44	10·52	10·69	0·0773
32	52·15	14·65	14·77	0·0786
64	72·05	20·24	20·14	0·0802
128	97·66	27·43	27·29	0·0810
256	130·2	36·58	36·16	0·0824
512	169·6	47·64	46·72	0·0847
1024	224·5	63·06	57·37	0·105

$K = 0·080.$

Das dritte Schwefelatom bewirkt also statt einer Erhöhung eine geringe Schwächung der Affinität. Die oben angeführte Formel bietet eine ungezwungene Erklärung dar, indem man annehmen darf, dass die vom dritten Schwefelatom herrührende Verstärkung der Acidität durch die zugleich erfolgte grössere Entfernung der Karboxyle voneinander mehr als kompensiert wird.

Wegen der Bildungsweise dieses Körpers könnte auch die Konstitution nach der Formel

$$\begin{array}{c} HOCO.C(SH).CH_3 \\ | \\ S \\ | \\ HOCO.C(SH).CH_3 \end{array}$$

möglich scheinen. Wenn auch diese Formel meiner Ansicht nach schon aus rein chemischen Gründen ausgeschlossen ist, scheint es mir doch von einigem Interesse nachzusehen, ob sie mit dem Resultat der Leitfähigkeitsmessungen überhaupt vereinbar sei. Auf folgende Weise dürfte die Affinitätskonstante einer Säure mit der zuletzt aufgeführten Formel sich ziemlich sicher schätzen lassen.

Beachten wir zunächst, dass nach Ostwalds Untersuchungen die Thioglykolsäure eine Konstante hat, die nahezu die Hälfte der der (zweibasischen) Thiodiglykolsäure beträgt. Wir sind demnach berechtigt zu sagen, dass ein Atom zweiwertiger Schwefel als Substituent in α-Stellung in zwei Molekülen Fettsäure bezüglich der Affinität mit zwei

Sulfhydrylen (SH) gleichwertig wirkt. Ferner sei daran erinnert, dass bei der successiven Substitution der Essigsäure durch Chlor die Konstante beim Übergange der Essigsäure in Monochloressigsäure auf das 86fache, bei dem Übergange der letzteren in Dichloressigsäure weiter auf das 33fache erhöht wird. Das Verhältnis zwischen diesen Erhöhungen ist $86:33=2\cdot6$. Fast ganz dieselbe Zahl bekommt man bemerkenswerterweise bei der entsprechenden Rechnung mit den Oxysäuren. Die Erhöhung Essigsäure-Glykolsäure beträgt nämlich 8·4, diejenige Glykolsäure-Glyoxylsäure 3·1, das Verhältnis dieser Zahlen ist 2·7.

Es dürfte demgemäss nicht allzusehr gewagt sein anzunehmen, dass bei einer successiven Substitution von Wasserstoff in α-Stellung in der Propionsäure durch Schwefel und Sulfhydryl das Verhältnis der entsprechenden Konstantenerhöhungen annähernd 2·65 ist. Die Konstante der Propionsäure ist 0·00134, diejenige der Thiodilaktylsäure 0·044 bis 0·049; in anbetracht des Umstandes, dass ein Molekül der letzteren aus zwei Molekülen der ersteren entstanden ist, beträgt somit die Erhöhung dabei $\frac{0\cdot044}{2\times0\cdot00134}=16\cdot4$ bis $\frac{0\cdot049}{2\times0\cdot00134}=18\cdot2$. Nehmen wir als Mittel die Zahl 17 an, wäre der Erhöhungsfaktor bei der Substitution der Thiodilaktylsäure mit zwei Sulfhydrylen $\frac{17}{2\cdot65}=6\cdot4$. Die gesuchte Affinitätskonstante wäre somit auf $0.044\times6\cdot4=0\cdot28$ bis $0.049\times6\cdot4=0\cdot30$ zu schätzen; sie wäre also drei- bis viermal so gross wie die bei dem Produkt aus Schwefelwasserstoff und Brenztraubensäure thatsächlich beobachtete. Die gefundene Affinitätsgrösse dieses Körpers steht also wohl mit der Trisulfidformel nicht aber mit der Merkaptanformel im Einklang.

Die Alkylmonosulfiddikarbonsäuren lassen sich durch vorsichtige Oxydation in die um zwei Atome Sauerstoff reicheren Sulfondikarbonsäuren überführen [1]. Über die Stärke derartiger Säuren war bis jetzt nichts bekannt; doch ist eine bedeutende Verstärkung nicht nur im Vergleich mit den Fettsäuren, aus denen sie durch Austausch des Wasserstoffs gegen Sulfuryl deriviert sind, sondern auch mit den entsprechenden Thiosäuren vorauszusehen.

Tab. 11. Sulfodiessigsäure (Dimethylsulfondikarbonsäure) $(HOCOCH_2)_2SO_2$.

$\mu_\infty = 358$.

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
2	50·20	14·02	14·88	1·14
4	72·06	20·13	20·36	1·27
8	98·2	27·43	27·46	1·30

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 17b, 2817; Journ. f. prakt. Chemie N. F. **33**, 101.

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
16	130·2	36·37	36·37	1·30
32	168	46·93	46·96	1·30
64	216	60·34	58·65	1·43
128	264	73·74	71·32	1·62
256	328	—	—	—
512	382	—	—	—
1024	434	—	—	—

$K = 1{\cdot}30.$

Tab. 12.

α-Sulfodipropionsäure ($\alpha\alpha'$-Diäthylsulfondikarbonsäure) $HOCO.CH.CH_3$ | SO_2 | $HOCO.CH.CH_3$

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
4	59·86	16·86	18·10	0·86
8	84·99	23·94	24·56	0·94
16	114·25	32·18	32·79	0·94
32	155·64	43·84	42·8	1·07
64	197·25	55·56	54·16	1·09
128	249·0	70·15	66·0	1·29
256	304·0	—	—	—
512	355·7	—	—	—
1024	419·4	—	—	—

$K = 1{\cdot}03.$

Durch den Eintritt des Sulfuryls in der α-Stellung wird die Affinität der Essigsäure und Propionsäure ausserordentlich erhöht; für die Essigsäure beträgt der Faktor 361, ist also viermal so gross wie bei der Substitution durch Chlor. Wie im allgemeinen bei verhältnismässig starken zweibasischen Säuren muss man sich hier mit einer annähernden Schätzung der Konstanten begnügen, da schon bei $v = 64$ die Abspaltung zweiwertiger Ionen beträchtlich wird.

Von den Mineralsäuren dürfte die Phosphorsäure mit der Sulfodiessigsäure am nächsten vergleichbar sein, doch ist diese in den höheren Verdünnungen jener überlegen. Bemerkenswert ist auch, dass die α-Sulfodipropionsäure um etwa 25 % schwächer ist als die Sulfodiessigsäure, während die um zwei Atome Sauerstoff ärmeren Säuren gleich stark sind. Es erinnert dies daran, dass die Homologen der Malonsäure schwächer als diese Säure selbst sind, mit welcher sich die Sulfodiessigsäure in Bezug auf die Beweglichkeit des Wasserstoffs im Radikal analog verhält[1]).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17b, 2817.

Tab. 13. β-Sulfodipropionsäure $(HOCOCH_2CH_2)_2SO_2$.

$\mu_\infty = 355$.

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
128	58·0	16·29	16·06	0·0242
256	77·3	21·71	21·90	0·0235
512	104·3	29·30	29·44	0·0237
1024	139·2	39·10	38·78	0·0245

$K = 0·024$.

Der Einfluss des Sulfuryls in der β-Stellung auf die Affinität ist verhältnismässig gering; die Konstanten der α- und β-Sulfodipropionsäure verhalten sich wie 43:1. Durch die Oxydation der β-Thiosäure zur entsprechenden Sulfosäure ist ihre Konstante nur etwa verdreifacht worden, während die Konstanten der α-Sulfosäuren 21—27mal grösser sind als diejenigen der um zwei Atome Sauerstoff ärmeren.

Tab. 14.

α-Sulfopropionessigsäure (αα'-Methyläthylsulfondikarbonsäure) $HOCO.CH_2 - SO_2 - HOCO.CH.CH_3$.

$\mu_\infty = 356$.

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
8	93·62	26·30	26·92	1·156
16	127·05	35·69	35·71	1·24
32	163·3	45·87	46·20	1·22
64	211·9	59·52	57·84	1·37
128	265·6	74·6	69·54	—
256	321·3	—	—	—
512	376	—	—	—
1024	431	—	—	—

$K = 1·24$.

Diese „unsymmetrische" Säure steht, wie vorauszusehen war, bezüglich ihrer Stärke zwischen der Sulfodiessigsäure und der α-Sulfodipropionsäure.

Eine isomere Säure habe ich durch Oxydation der Thioglykolhydrakrylsäure dargestellt; voraussichtlich muss sie schwächer sein.

Tab. 15.

β-Sulfopropionessigsäure (αω'-Methyläthylsulfondikarbonsäure) $HOCO.CH_2.SO_2 - HOCO.CH_2.CH_2$.

$\mu_\infty = 356$

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
4	49·02	13·77	13·36	0·550
8	66·40	18·65	18·31	0·535
16	88·3	24·80	24·84	0·511
32	117·2	32·92	33·13	0·505

v	μ	$100m$ gef.	$100m$ ber.	$100k$
64	150·9	42·39	43·18	0·487
128	193·4	54·3	54·6	0·504
256	235·8	66·2	66·4	0·507
512	274·8	77·2	77·3	0·510
1024	315·6	88·7	87·0	0·680

$K = 0{\cdot}51.$

Die Säure verhält sich, von der Verdünnung $v = 1024$ abgesehen, innerhalb des untersuchten Gebietes wie eine ziemlich starke einbasische Säure, indem sich bis dahin nur das Karboxyl mit Sulfuryl in der α-Stellung merklich an der Elektrolyse beteiligt. Die Konstante ist nicht ganz halb so gross wie die der Sulfodiessigsäure und fast genau das zwanzigfache von der der um zwei Atome Sauerstoff ärmeren Säure. Beim ersten Anblick könnte es als eine Anomalie scheinen, dass die Konstante nicht wenigstens die Hälfte von der der Sulfodiessigsäure, also etwa 0·65, erreicht. Indessen ist die Gruppe $HOCOCH_2SO_2$ in der Sulfodiessigsäure nicht ganz demselben Einfluss unterworfen wie in der β-Sulfopropionessigsäure, indem sie in jener wegen der grösseren Nähe des zweiten Karboxyls eine erheblich grössere Neigung Wasserstoff abzuspalten besitzen muss als in dieser.

Um die hauptsächlichsten Resultate der obigen Untersuchung kurz zusammenzufassen, seien die betreffenden Affinitätsgrössen in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben, deren Aufstellung ohne weitere Erläuterung verständlich sein wird.

	S	S_2	S_3	SO_2
Essigsäure	0·049	—	—	1·30
Propionsäure α	{0·049 / 0·044}	0·090	0·080	1·03
Propionsäure β	0·0078	0·009	—	0·024
Essigsäure-Propionsäure α	0·048	—	—	1·24
Essigsäure-Propionsäure β	0·025	—	—	0·51
Propionsäure $\alpha\beta$	0·021	—	—	—

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist in Chalmer's technischem Institut zu Göteborg ausgeführt worden, und möchte ich dem Direktor dieser Anstalt, Herrn Prof. Dr. A. Wijkander, für die Liberalität, mit welcher er mir die erforderlichen Hilfsmittel der unter seiner Pflege stehenden physikalischen Sammlung zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Lund, im Januar 1894.

Über die Verseifungs-Geschwindigkeit einiger Ester.

Von

Alexandre de Hemptinne.

(Mit 1 Textfigur.)

Im Jahre 1885 hat Herr Reicher[1]) eine Arbeit über die Verseifungs-Geschwindigkeit einiger Ester unter der Einwirkung von Basen publiziert. In der Erwartung, dass sich ein Zusammenhang zwischen der katalytischen Wirkung des Hydroxyl-Ions und der des Wasserstoff-Ions nachweisen lassen werde, schlug mir Herr van't Hoff vor, die Wirkung der Säuren auf die gleichen Ester zu untersuchen.

Die von Ostwald für das Methylacetat befolgte Methode ist hier wegen der ziemlich geringen Löslichkeit der Ester von höherem Molekulargewicht etwas abzuändern. Diese Löslichkeiten waren zu bestimmen; sie wurden es in der folgenden Weise: Kolben, die eine gewisse Menge Wasser und überschüssigen Ester enthalten, werden im Wasserbade konstant auf 25° erwärmt. Nachdem dies längere Zeit hindurch geschehen, filtriert man die konzentrierte Ester-Lösung rasch ab, bringt ein bekanntes Volumen derselben mit einer bekannten Menge Baryt in ein kleines Kölbchen und lässt stehen, bis die Verseifung vollständig geworden ist. Man kann alsdann durch Titrieren die in der bei 25° gesättigten Lösung enthalten gewesene Estermenge bestimmen. Die nachstehenden Zahlen geben sie pro Liter Lösung in Grammen:

Essigsaures Amyl	1·622 g
Propionsaures Amyl	0·908
Buttersaures Amyl	0·505
Essigsaures Isobutyl	6·332
Propionsaures Propyl	5·623
Buttersaures Methyl	10·726
„ Äthyl	6·862
Valeriansaures Äthyl	2·366

Die vorstehenden Zahlen lehren, dass man für einige Ester mit ziemlich verdünnten Lösungen zu operieren hat; Probeversuche ergaben, dass in diesem Falle die folgende Methode am besten zum Ziele führt:

[1]) Lieb. Ann. **228**, 257.

$^1/_2$ Liter-Kolben, die eine $^1/_{10}$-normale Salzsäure-Lösung enthalten, werden in ein Wasserbad eingesetzt und mittels eines Thermostaten konstant auf 25° C. erhalten, nachdem sie zuvor mehrere Tage lang mit einer konzentrierten Säurelösung hingestellt wurden, um die Fehler aus der eventuellen Löslichkeit des Glases möglichst zu verringern, und man sich auch durch Titrieren überzeugt hat, dass dank dieser Massnahmen die gedachten Fehler zu vernachlässigen sind.

In einem Röhrchen wägt man eine Menge Ester ab, die so gross genommen wird, dass sie, wenn vollständig in Lösung gegangen, eine ungefähr $^1/_{20}$- oder $^1/_{40}$-Normallösung, wo nötig auch eine schwächere solche ergiebt. Dieses Röhrchen wird sodann in einen der Kolben eingeworfen, man verkorkt sorgfältig, schüttelt stark um und titriert sogleich 50 ccm mit einer ungefähr $^1/_{10}$-normalen Barytlösung; auf diese Weise erfährt man die genaue Menge Base, die zur Neutralisierung der Salzsäure erforderlich ist. Da Volumina von 50 ccm titriert werden, so vergrössert sich der leere Raum im Kolben sehr schnell; um diesen Übelstand möglichst zu vermeiden, verteilt man seinen Inhalt rasch in kleinere Kölbchen von ungefähr 60 ccm Gehalt und verschliesst diese sodann luftdicht. Auf diese Weise vermeidet man alle Fehler, die von Verdampfung herrühren könnten. In bestimmten Pausen titriert man je 50 ccm von dem Inhalte der Kölbchen, indem man sich dafür zweier Büretten bedient; aus der ersten lässt man eine ca. $^1/_{10}$-normale Barytlösung, die genau der Menge der Salzsäure entspricht, ausfliessen; mittels der zweiten titriert man mit einer $^1/_{20}$-Normallösung den Säureüberschuss, was gestattet, die Konstante mit Hilfe der bekannten Gleichung

$$K = \frac{1}{t}\, l\, \frac{A}{(A-x)} \qquad (1)$$

zu berechnen. Zuvor hat man den Verunreinigungsgrad der Ester festgestellt, dadurch, dass man sie mit Baryt in bekannter Menge verseift; sobald dieser Verunreinigungsgrad bestimmt war, war auch die aktive Menge A des abgewogenen und in Lösung gebrachten Esters bekannt, und es liess sich nach jeder Titrierung K berechnen, ohne dass darauf gewartet werden musste, dass das Verseifungs-Maximum erreicht sei, was in diesem Falle ziemlich lange Zeit erfordert.

Es wurden einige Versuche mit Essigsäure ausgeführt, um sich dessen zu versichern, dass die in Freiheit gesetzte Säure nicht eine beschleunigende Wirkung ausübe, vergleichbar der der Salzsäure; diese Versuche haben gezeigt, dass eine solche bei Benutzung einer $^1/_{20}$-Normal-Essigsäurelösung für eine ziemliche Zeitdauer zu vernachlässigen ist, so zwar, dass man sie beim Operieren mit einer $^1/_{20}$-Normal-Ester-

lösung, bis 60—70 % zersetzt sind, ausser Rechnung lassen kann, da erst in der Gegend dieser Werte eine geringe Beschleunigung bemerklich wird, man also, wenn man 75 % nicht überschreitet, unter Benutzung der Formel (1) für K die wahre Konstante erhält. Die folgenden Zahlen wurden als Mittel aus zwei aufeinander folgenden Versuchen gewonnen. Die Konstanten sind auf ca. 1 % genau; für die wenig löslichen Ester sind die Werte nicht so verlässlich, für einige darunter die nach der Titrier-Methode erlangten Resultate sogar unbefriedigend, weshalb sie nicht wiedergegeben wurden. Die aufgewandte Zeit ist in Spalte 1 eingetragen, die Zeiteinheit beträgt 5 Minuten; in Spalte 2 finden sich die zersetzten Prozente Substanz, Spalte 3 enthält den Wert $l = \frac{A}{A-x}$, und Spalte 4 $K = \frac{1}{t}\, l\, \frac{A}{A-x}$; die $^1/_{10}$-normale Konzentration der Säure ist als Einheit gewählt.

Essigsaures Methyl. Mittel **0·001432**.

Z		$l\,\frac{A}{A-x}$	K
60	17·96	0·0860	0·001433
280	60·18	0·3999	0·001428
350	68·29	0·4987	0·001425
			Mittel 1428
70	18·88	0·0908	0·00144
290	61·68	0·4164	0·001436
350	68·59	0·5030	0·001437
			Mittel 1437

Essigsaures Äthyl. Mittel **0·001481**.

60	18.47	0·08862	0·001477
280	61·54	0·41496	0·001482
350	69·76	0·51450	0·00147
			Mittel 1476
70	21·34	0·10416	0·001488
270	60·31	0·40122	0·001486
350	69·76	0·5194	0·001484
			Mittel 1486

Essigsaures Propyl. Mittel **0·001458**.

60	18·17	0·08808	0·001468
272	59·94	0·39712	0·00146
350	69·12	0·5103	0·001458
			Mittel 1462
60	18·25	0·08742	0·001457
280	60·74	0·40600	0·00145
360	70·18	0·5256	0·00146
			Mittel 1455.

Z		$l\frac{A}{A-x}$	K
	Propionsaures Methyl.		Mittel **0·001538**.
70	22·02	0·10794	0·001542
285	36·60	0·4389	0·00154
360	72·08	0·5540	0·001539
			Mittel 1540.
62	17·83	0·09523	0·001536
280	63·00	0·43176	0·001542
360	71·92	0·55152	0·001532
			Mittel 1536.
	Propionsaures Äthyl.		Mittel **0·00158**.
70	22·53	0·11081	0·001583
280	65·48	0·46184	0·001578
360	73·21	0·5720	0·001589
			Mittel 1583.
60	17·74	0·0948	0·00158
285	64·38	0·4483	0·001573
370	73·93	0·5838	0·001578
			Mittel 1577.
	Propionsaures Propyl.		Mittel **0·001573**.
60	19·50	0·090586	0·001569
280	63·24	0·43456	0·001552
361	73·11	0·57030	0·00158
			Mittel 1567.
61	19·96	0·096624	0·001587
300	66·03	0·468900	0·001563
360	73·24	0·572400	0·00159
			Mittel 158.
	Buttersaures Methyl.		Mittel **0·000856**.
101	18·02	0·0863	0·000853
270	41·56	0·23301	0·000863
370	50·28	0·30346	0·000858
			Mittel 858.
90	17·07	0·07677	0·000853
280	42·31	0·2388	0·000857
380	52·56	0·32376	0·000852
			Mittel 854.
	Buttersaures Äthyl.		Mittel **0·0009061**.
224	37·36	0·2031	0·0009067
301	46·69	0·2733	0·000908
500	64·76	0·4530	0·000906
			Mittel 9069.

Z		$l\frac{A}{A-x}$	K
200	34·14	0·18134	0·0009067
310	47·62	0·2807	0·0009055
520	66·21	0·47112	0·000906
			Mittel 9054.

Buttersaures Propyl. Mittel **0·000883.**

225	36·90	0·19987	0·000887
310	46·45	0·27125	0·000875
500	63·27	0·43500	0·00087
			Mittel 877.
200	33·81	0·17920	0·000896
320	47·64	0·28096	0·000878
500	64·44	0·4490	0·000898
			Mittel 890.

Isobuttersaures Äthyl. Mittel **0·000889.**

220	36·26	0·19558	0·000889
310	55·94	0·35600	0·00089
500	64·44	0·44900	0·000898
			Mittel 892.
220	36·26	0·19558	0·000889
300	45·77	0·2658	0·000886
505	64·40	0·44844	0·000888
			Mittel 887.

Valeriansaures Äthyl. Mittel **0·000312.**

510	30·86	0·1603	0·000314
1100	54·40	0·3410	0·00031
1400	64·12	0·4451	0·000317
			Mittel 313.
510	91·97	0·1672	0·000328
1116	56·28	0·3592	0·000321
1400	63·66	0·4396	0·000314
			Mittel 321.

I. Katalytische Wirkung der Salzsäure für eine Temperatur von 25° berechnet in dieselben Einheiten wie Reichers Zahlen: d. h. die umgewandelte Menge in Kilogrammen pro ccm in einer Minute. Mit Normal-Lösung.

Essigsaures	[1])	Quotient	Propionsaures		Quotient	Buttersaures	
Methyl	0·006594	1·074	Methyl	0·007082	1·797	Methyl	0·00394
Quotient	0·9670			0·9736			0·9736
Essigsaures			Propionsaures			Buttersaures	
Äthyl	0·006820	1·066	Äthyl	0·007274	1·744	Äthyl	0·004172
Quotient	1·016			1·004			1·004
Essigsaures			Propionsaures			Buttersaures	
Propyl	0·006714	1·078	Propyl	0·007242	1·781	Propyl	0·004066

[1]) Aus Ostwalds Versuchen ergiebt sich der Wert für Methylacetat in denselben Einheiten zu 0·00689. Die oben angegebene Zahl 0·00659 ist etwas kleiner, was von der grösseren Verdünnung herrührt.

II. Katalytische Wirkung des Natronhydrats.
Reichers Zahlen berechnet für eine Temperatur von 25°.

	Quotient		Quotient	
Essigsaures Methyl 9·66				
1·515				
Essigsaures Äthyl 6·38	1·137	Propionsaures Äthyl 5·61	1·655	Buttersaures Äthyl 3·39
1·201				
Essigsaures Propyl 5·31				

Um die wahren Werte der Konstanten zu erhalten, müssen die vorstehenden Zahlen mit 2·3025 multipliziert werden; zum bequemeren Vergleich sind sie in dieselben Einheiten wie Reichers Zahlen berechnet; die Zahlen geben also die umgewandelte Menge in Millimeter pro Kubikcentimeter in 1 Minute. Sie sind in eine Tabelle I eingeordnet worden; in der vertikalen und horizontalen Linie findet man die Quotienten.

Wie man sieht, übt die Natur der Säure sowohl wie die des Alkohols, die den Ester bilden, einen Einfluss aus.

Besonders ist es aber die Säure, deren Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit sich bemerkbar macht, insofern die Quotienten zwischen den Estern der Essigsäure und der Propionsäure im Mittel 1·073, die zwischen denen der Propionsäure und der Buttersäure sogar nicht weniger als 1·774 beträgt, wo hingegen der Reihenquotient zwischen Methyl- und Äthylestern nur den Betrag von 0·9714 erreicht. Tabelle I lehrt auch, dass, wenn man die Verseifungsgeschwindigkeiten für die Reihe der Essigsäureester kennt, man daraus annähernd die entsprechenden Geschwindigkeiten für die Ester einer andern Säure ableiten kann, sobald man eine von ihnen bestimmt hat.

Die von Reicher[1]) für die katalytische Wirkung der Basen angegebenen Konstanten sind bei der Temperatur 9·4° und 14·4° bestimmt worden; er hat aber gezeigt, dass in diesem Falle für das Äthylacetat die Formel van't Hoffs

$$\frac{d \log K}{d T} = \frac{A}{T^2} + B,$$

den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen gestattet.

Unter der Voraussetzung, dass die Wirkung der Temperatur auf die verschiedenen Ester eine wesentlich gleiche ist, hat man von Reichers Zahlen aus die Reaktionsgeschwindigkeit bei 25° berechnet;

[1]) Lieb. Ann. **232**, 103.

diese Zahlen finden sich, auf Zeiteinheit (1 Minute) und Konzentrationseinheit (norm.) bezogen, in die Tabelle II eingetragen und lassen sich so direkt mit denen von Tabelle I vergleichen. Beim Vergleiche der beiden Tabellen (I und II) bemerkt man zunächst, dass die katalytische Wirkung des Hydroxyl-Ions eine viel beträchtlichere ist als die des Wasserstoff-Ions; es fällt des weiteren auf, dass es in erster Linie die Natur des beteiligten Alkohols ist, die einen Einfluss übt; der Quotient zwischen zwei Estern von gleicher Säure ist nämlich grösser als der zwischen zwei Estern von gleichem Alkohol, während dies Verhältnis im ersteren Falle das umgekehrte war. Auf Tabelle II sieht man die Geschwindigkeiten mit zunehmendem Molekulargewicht sich verringern, auf Tab. I ist dem nicht so, es existiert also zwischen der Wirkung des Hydroxyl-Ions und der des Wasserstoff-Ions keine Proportionalität; eine Unregelmässigkeit, die sich vielleicht erklärt, wenn man einen Blick auf die von Menschutkin für die Ätherifizierung gegebenen Zahlen wirft. Die folgenden Zahlen stellen die Anfangsgeschwindigkeit dar, d. h. die nach Verlauf einer Stunde ätherifizierten Prozente.

Essigsaures	Methyl	55·59
„	Äthyl	46·95
„	Propyl	46·92

Diese Zahlen sind untereinander nicht vollkommen vergleichbar, sie zeigen aber gleichwohl, dass die Ätherifizierungsgeschwindigkeit des Methylacetats viel grösser ist als die des Äthylacetats. Nimmt man eine im Augenblicke der Reaktion waltende Tendenz zur Rückbildung des Esters an, so wird diese nach dem Voraufgehenden eine grössere für das Methylacetat als für das Äthylacetat sein, und daraus eine geringere Geschwindigkeit bei der Verseifung mit einer Säure folgen.

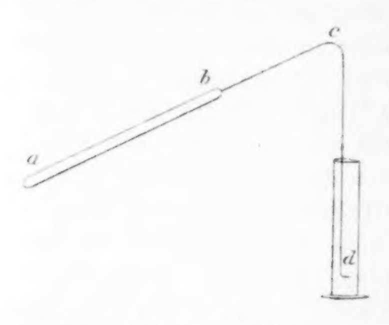
Sobald man eine Base reagieren lässt, ist dem nicht länger so, weil sie augenblicklich die die Rückbildung vermittelnden Elemente neutralisiert. Immerhin sind die experimentellen Daten noch nicht umfänglich genug, um ausmachen zu lassen, wie weit die hier gegebenen Erklärungen zulässig sind.

Gasige Systeme.

Wenn in den flüssigen Systemen die beschleunigende Wirkung von den Ionen ausgeht, so bietet sich die Frage dar, ob die Säure auch in einem gasigen System eine katalytische Wirkung äussere.

Um darüber zu entscheiden, hat man so zu operieren, dass man imstande ist, das Dampf- resp. Gasgemisch vor seiner Kondensation zu analysieren, damit man ganz sicher gehe, dass der gefundene Säure-

überschuss thatsächlich von dem wechselseitigen Einflusse der Dämpfe und der gasigen Säure herrühre. Die Versuche wurden in der folgenden Weise ausgeführt: In einem Röhrchen wägt man eine Menge Äther von ungefähr 0·44 g ab; in ein anderes Röhrchen bringt man $^1/_2$ ccm einer sehr konzentrierten Salzsäurelösung, deren Gehalt man kennt. Diese beiden Röhrchen lässt man in ein grosses Einschmelzrohr hineingleiten, das letztere schliesst man mittels einer lang ausgezogenen Kapillare, der man zwei Biegungen in *c* und *d* giebt, wie dies nebenstehende Figur zeigt. Das nach wie vor geneigte Rohr wird sodann in einen Ofen eingestellt, der lang genug ist, um den kapillaren Teil *bc* fast vollständig aufzunehmen; auf diese Weise vermeidet man alle irgend beträchtliche Kondensation. Der kapillare Teil *cd* taucht in ein langes, mit Wasser gefülltes Gefäss.



Ist das Ganze so zusammengestellt, so erhitzt man bis auf ca. 210°: die in den Röhrchen enthaltenen Flüssigkeiten verdampfen vollständig und bleiben im Dampfzustande gemischt; die hier verwendeten Flüssigkeitsmengen müssen so berechnet werden, dass man der vollständigen Verdampfung gewiss ist. Nachdem man längere Zeit hindurch erhitzt hat, öffnet man das Rohr, indem man zum Teil *d* mittels eines Glasstabes zerbricht; die Gase entweichen und lösen sich auf. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, verschliesst man den Teil *bc* vor dem Gebläse. Die Lösung wird sodann titriert und nachher gleichfalls der Inhalt des Rohres analysiert. Da das Glas von der Salzsäure stark angegriffen ist, hat man Sorge zu tragen, dass man die so verbrauchte Säuremenge bestimmt und sie dem gefundenen Säureüberschuss hinzuaddiert.

Es können die so durchgeführten Versuche wegen des Angegriffenwerdens des Glases durch die Säure, des Volumwechsels und der Temperaturschwankungen, die Abweichungen in den Zahlen bedingen, nur als qualitative gelten. Immerhin lässt sich aus ihnen schliessen, dass die Säure in einem rein gasigen System eine sehr merkliche Wirkung auf die Verseifungsgeschwindigkeit ausübt; zur Bestätigung dessen hier einige Resultate. 0·44 g Äthylacetat, 0·5 g Wasser und 0·092 g Salzsäure, die zwei Stunden lang bei einer Temperatur von 210° in einem Volumen von 50 ccm aufeinander reagierten, ergaben ungefähr 15% verseiften Esters; 35% Salzsäure wurden durch Glaszersetzung ver-

braucht. — Ein anderes, mit dem ersten identisches Rohr, das gleichzeitig, aber ohne Säure erhitzt wurde, ergab als Wirkung des reinen Wassers 2% gebildeter Säure. Wiederholte Versuche von wechselnder Erhitzungsdauer und Säuremenge haben gezeigt, dass die Anwesenheit der letzteren stets eine viel stärkere Wirkung als die des blossen reinen Wassers bedingt. Analoge Resultate wurden mit Jodwasserstoffsäure erhalten.

Von dem Augenblick an, wo man zu erhitzen beginnt, bis zu dem, wo man die Temperatur von 200° erreicht, befindet sich das System teils in flüssigem, teils in gasigem Zustande; um sich dessen zu vergewissern, dass die Hauptwirkung nicht in diesen Zeitteil fällt, wurde der Röhreninhalt sofort nach Erreichung der die vollständige Verdampfung garantierenden Temperatur analysiert; dabei fand sich kein merklicher Säureüberschuss vor.

Es üben demzufolge die Säuren auch in den gasigen Systemen eine beschleunigende Wirkung auf die Verseifungsvorgänge aus, und wird nun durch quantitative Versuche festzustellen sein, ob diese Wirkung, wie es bei den flüssigen Systemen der Fall, auf Rechnung der katalytischen Eigenschaften der freien Ionen kommt.

Der Abschluss der gegenwärtigen Untersuchungen bietet mir willkommene Gelegenheit, Herrn van't Hoff für seine freundliche Beratung während derselben meinen besten Dank auszusprechen.

Referate.

61. Der elektrische Widerstand wässriger Lösungen und seine Änderung in Bezug auf das Dichtemaximum von Silvio Lussana (Estratto d. Atti d. R. Istituto Veneto d. sc., lettere ed arti Band 4, Ser. 7, 1892—1893). Aus der Untersuchung verdünnter wässeriger Lösungen von acht verschiedenen Salzen wird geschlossen, dass der elektrische Widerstand von Salzlösungen unterhalb 20° als Temperaturfunktion nicht durch eine Gleichung zweiten Grades ausgedrückt werden kann, da die darstellende Kurve einen Wendepunkt bei der Temperatur der grössten Dichte besitzt. Man kann die Temperatur der grössten Dichte mit mindestens gleicher Genauigkeit, aber mit grösserer Leichtigkeit und Schnelligkeit vermittelst der Messung des elektrischen Widerstandes als durch Volummessung erhalten. *M. Le Blanc.*

---

62. Die Thermoelektrizität bei Elektrolyten in festem Zustande. Einfluss molekularer Umwandlung von Silvio Lussana (D. Atti d. R. Istituto Veneto de sc., lettere ed arti Band 4, Ser. 7, 1892—93). Die zu untersuchenden Salze wurden geschmolzen und zu cylindrischen Stäben geformt. Sollte die thermoelektrische Kraft zweier Salze M und N bestimmt werden, so wurde ein Stab von M mit einem Stabe von N und dieser an seinem andern Ende mit einem zweiten Stabe von M in gute Verbindung gesetzt. In die beiden freien Enden der Stäbe von M waren Platindrähte eingeschmolzen, die zu einem Lippmannschen Elektrometer führten. Die beiden Berührungsstellen von M und N wurden auf verschiedene Temperatur gebracht. Untersucht wurden die Paare $NaNO_3 - KNO_3$, $NaNO_3 - KClO_3$, $KNO_3 - KClO_3$, $NaNO_3 - ZnCl_2$, $KNO_3 - ZnCl_2$, $NaNO_3 - HgCl_2$, $KNO_3 - HgCl_2$, $NaNO_3 - NaClO_3$, $KNO_3 - NaClO_3$, $NaNO_3 - NH_4NO_3$, $KNO_3 - NH_4NO_3$.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die untersuchten Elektrolyte in festem Zustande dem Voltaschen Spannungsgesetz folgen, denn die thermoelektromotorischen Kräfte, die die Salze mit Kaliumnitrat haben, sind immer grösser als die mit Natriumnitrat; die Differenz entspricht annähernd der thermoelektrischen Kraft zwischen Kalium- und Natriumnitrat. (Siehe dagegen Negbaur, Ref., Diese Zeitschrift 11, 128.) Ähnlich den aus Metallen gefertigten thermoelektrischen Elementen zeigen diese ebenfalls eine Umkehrung: die elektromotorische Kraft ändert sich mit steigendem Temperaturunterschied nicht stets in gleichem Sinne.

Bei der Temperatur, wo das eine Salz in einen andern molekularen Zustand übergeht, scheinen Unregelmässigkeiten im thermoelektrischen Verhalten einzutreten, die dem Umstand zuzuschreiben sind, dass zwischen den verschiedenen Modifikationen eines und desselben Stoffes Potentialdifferenzen bestehen. Die Potentialdifferenz zwischen dem rhombischen und rhomboedrischen Kaliumnitrat wird auf 0·06 Volt geschätzt. *M. Le Blanc.*

---

63. Experimentelle Untersuchungen über die thermoelektromotorische Kraft bei Elektrolyten von Silvio Lussana (Estratto d. Atti d. R. Istituto d. sc., lettere ed arti Band 4, Ser. 7, 1892—93). Auf ähnliche Weise wie bei den festen Elektrolyten (s. vorstehendes Ref.) wurde auch bei flüssigen die thermoelektromotorische Kraft bestimmt. An den Berührungsstellen der benutzten Lösungen befanden sich Amiantpfropfen in den Röhren, um die Diffusion zu verhindern. Die Messung der elektromotorischen Kräfte geschah mit einem empfindlichen Mascartschen Elektrometer.

Untersucht wurden die Zusammenstellungen Kupfersulfat (5·92) — Kupfersulfat (90·36), Zinksulfat (114·5) — Kupfersulfat (1·636), Zinksulfat (21·7) — Kupfersulfat (5·92), Zinksulfat (21·7) — Zinksulfat (114·5), Bleinitrat (6·88) — Kupfersulfat (1·64), Bleinitrat (178·86) — Kupfersulfat (1·64). Kaliumnitrat (25·22) — Kaliumnitrat (273·6), Kupfersulfat (90·36) — Kaliumnitrat (540·0), Kupfersulfat (1·64) — Kaliumnitrat (25·22), Natriumchlorid (185·78) — Natriumchlorid (597·24), Natriumchlorid (597·24) — Kaliumnitrat (25·22), Natriumchlorid (185·78) — Kaliumnitrat (25·22), Ammoniumnitrat (24·98) — Ammoniumnitrat (749·24), Ammoniumnitrat (249·74) — Ammoniumnitrat (749·24), Ammoniumnitrat (499·48) — Ammoniumnitrat (749·24), Ammoniumnitrat (24·98) — Kaliumnitrat (25·22), Ammoniumnitrat (249·74) — Kaliumnitrat (25·22), Ammoniumnitrat (499·48) — Kaliumnitrat (25·22), Ammoniumnitrat (749·24) — Kaliumnitrat (25·22). Die Zahlen bedeuten Grammmolekeln des wasserfreien Salzes auf 100000 Gramm Wasser.

Im allgemeinen wächst die elektromotorische Kraft schneller, als der Temperaturdifferenz der beiden Kontakte entspricht, in einigen Fällen ihr proportional. Beides war schon von Donle beobachtet worden (Wied. Ann. 28, 574). Bei Kupfersulfat (1·64) — Kaliumnitrat (25·22) wechselte die elektromotorische Kraft einmal ihr Zeichen. Donle hatte einen solchen Fall in Folge der von ihm angewandten zu geringen Temperaturunterschiede nicht gefunden, wohl aber Bagard (C. R. **114,** 980).

In Übereinstimmung mit Donle ergab sich, dass die thermoelektrische Kraft zweier gegebenen Lösungen wuchs, wenn bei Konstantbleiben der Konzentration des einen Salzes die des anderen verringert wurde.

Bei verschieden konzentrierten Lösungen eines und desselben Salzes ging der Strom von der verdünnten Lösung durch die erwärmte Berührungsstelle zur konzentrierten, wie auch Wild gefunden hatte (Pogg. Ann. **103,** 353).

An einem Fall, für den die nötigen Daten vorhanden waren, konnte nachgewiesen werden, dass der thermische Koëffizient eines Elementes gleich der Summe der in dem Element vorhandenen einzelnen Koëffizienten der Berührungsstellen war. Die nach der Nernstschen Formel (Diese Zeitschr. **4,** 129) berechnete elektromotorische Kraft eines aus Flüssigkeiten gebildeten Thermoelementes stimmte mit der Erfahrung genügend überein. *M. Le Blanc.*

---

64. I. Über das Erstarren der Amalgame von Domenico Mazzotto (Estratto d. Atti d. Istituto Veneto d. sc., lettere ed arti Band 4, Ser. 7, 1892—93). Verfasser beobachtete die Abkühlungsgeschwindigkeit von Zinn-, Blei- und Kadmiumamalgamen sowie die abgegebenen Wärmemengen (bis zu etwa + 20°) und gelangte durch passenden Vergleich mit reinem Quecksilber bezw. dem reinen andern Metall zu folgenden Schlüssen: Das Erstarren der Amalgame beginnt bei

einer um so tieferen Temperatur, je geringer die Menge des amalgamierten Metalls ist.

Während des Erstarrens fällt die Temperatur dauernd und oberhalb 20° findet man keinen bestimmten Erstarrungspunkt.

Ist die Erstarrung vollendet, so kühlen sich die Amalgame nach den gewöhnlichen Gesetzen der Abkühlung ab.

Da die Erstarrungswärme von Zinn- und Bleiamalgamen annähernd gleich der des darin enthaltenen Zinns und Bleis ist, so muss man annehmen, dass beim Erstarren dieser Amalgame nur die darin gelösten Metalle erstarren, während das Quecksilber flüssig zurückbleibt. Das Verhalten der konzentrierten Kadmiumamalgame deutet darauf hin, dass auch Quecksilber mit dem Kadmium zugleich erstarrt. *M. Le Blanc.*

---

65. II. Über die Verflüssigung der Amalgame von Domenico Mazzotto (Estratto d. Atti d. R. Istituto Veneto di sc., lettere ed arti, Band 4, Ser. 7, 1892—93). Durch Beobachten der Erwärmungsgeschwindigkeiten und entsprechende Vergleiche wurden die oben mitgeteilten (s. vorstehendes Ref.) Schlüsse bestätigt. Ausserdem wurden noch einige andere Amalgame untersucht sowie Versuche bei niedern Temperaturen angestellt. Die Resultate sind folgendermassen zusammengefasst worden: Beim Vergleich des Verhaltens der Amalgame mit dem der schmelzbaren Legierungen finden wir, dass dieses zwar analog, aber nicht identisch ist. Auch die Amalgame zeigen, wie die Legierungen, beim Abkühlen folgende vier Stadien:

Im Stadium I kühlt sich die Masse regelmässig ab und bleibt homogen und vollkommen flüssig.

Im Stadium II sinkt die Abkühlungsgeschwindigkeit unter den normalen Wert und zugleich bilden sich im Innern der Masse feste Teilchen, die mit dem Sinken der Temperatur sich vermehren.

Im Stadium III hört das Sinken der Temperatur auf und die Masse erstarrt vollkommen.

Im Stadium IV kühlt sich die Masse wieder regelmässig ab.

Während des Stadiums II scheiden einige Amalgame wie die des Zinns, Wismuts und Bleis reines Metall, andere wie die des Natriums, Kaliums und Kadmiums feste Amalgame von wechselnder Zusammensetzung aus.

Das Verweilen im Stadium III findet nicht wie bei den Legierungen bei einer Temperatur statt, die unter den Erstarrungspunkten der beiden gemischten Metalle liegt, sondern es findet beim Erstarrungspunkt des Quecksilbers statt, was einfach daher rührt, dass bei dieser Temperatur so gut wie nichts mehr von dem Metall im Quecksilber gelöst ist. Eine Ausnahme bildet Natriumamalgam, dieses erstarrt bei — 46° zu einem „stabilen Amalgam", das 5 Teile Natrium auf 20 Teile Quecksilber dem Volum nach enthält.

Das Stadium III kann bei den Amalgamen, die im Stadium II Amalgame von wechselnder Zusammensetzung ausscheiden, ganz fehlen: wenn nämlich die Menge des vorhandenen Quecksilbers, bevor noch die Temperatur für die Erstarrung des reinen Quecksilbers erreicht ist, bereits erschöpft und somit auch die Masse insgesamt fest geworden ist. Das Kadmiumamalgam stellt einen solchen Fall dar.

M. Le Blanc.

---

66. Über die Siedemethode von Beckmann zur Molekulargewichtsbestimmung von Giulio Baroni (Dissertation, Bologna 1893). Bestimmt wurden in wässrigen Lösungen verschiedener Konzentration die Molekulargewichte folgender Körper: Kaliumchlorid 74·5; 40·2—39·0, Kaliumbromid 119; 64·4—60·1, Natriumchlorid 58·5; 33·4—28·2, Natriumbromid 103; 60·4—49·0, Baryumchlorid 208; 88·9—81·5), Strontiumchlorid 158·5; 68·2—55·4, Quecksilberchlorid 271; 255·5—334·0, Kaliumnitrat 101; 57·5—64·5, Silbernitrat 170; 103·5—106·7, Kaliumsulfat 174; 55·2—89·1, Kaliumchromat 194; 59·1—86·5, Kaliumbichromat 294; 115·9—121·7, Jodsäure 175·5; 127·2—156·1, Borsäure 62; 66·4—62·8, Oxalsäure 90; 60·4—75·4, Bernsteinsäure 118; 117·4—131·6, Weinsäure 150; 143·8—136·1, Citronensäure 192; 163·4—173·9, Mannit 182; 170·4—191·5, Rohrzucker 342, 328·3—348·2, Phenol 94; 107·7—112·3, Resorcin 100; 124·1—160·0.

Die erste auf den Namen folgende Zahl bedeutet das Molekulargewicht, wie es die einfache Formel ergiebt, die zweite das in der verdünntesten, die dritte das in der konzentriertesten Lösung gefundene Molekulargewicht. Lösungen unter 1 Prozent sind nicht untersucht. Die mitunter erheblichen Korrektionen für den während der Dauer der Versuche schwankenden Barometerstand sind stets angebracht worden. Das Ergebnis der Versuche stimmt mit den neuen Theorien überein. *M. Le Blanc.*

---

67. Über die Emission erhitzter Gase von F. Paschen (Wied. Ann. **50**, 409—443. 1893). Durch den Verf. darauf hingewiesen, dass die Schlusssätze des Referates (**13**, 376) über die genannte Arbeit eine irrtümliche Auffassung enthalten, beeilt sich der Ref. zu konstatieren, dass Hr. Paschen thatsächlich nicht die Gesamtstrahlung der Flammen als reine Temperaturstrahlung aufgefasst, sondern eine dem Kirchhoffschen Gesetz nicht folgende „Phosphorenz“ der Flammen sachgemäss von ihrer (langwelligen) reinen Temperaturstrahlung unterschieden hat. Demgemäss sind die beiden letzten Sätze, von „der Schluss, dass daher die Strahlung ....“ bis zum Ende des Referates zu streichen, und ist der dem Verf. darin gemachte Einwand nicht begründet. *W. O.*

---

68. Wie die Theorie der Lösungen entstand, von J. H. van't Hoff (Ber. **27**, 6—19. 1894). Der am 8. Jan. 1894 vor der Chemischen Gesellschaft in Berlin gehaltene Vortrag ist ein historisches Dokument von grossem Interesse. Ist es schon an und für sich überaus belehrend, über die Entstehungsgeschichte eines fruchtbaren und weitreichenden Gedankens unterrichtet zu werden, so wirkt der vorliegende Vortrag durch die Frische und Originalität der Darstellung besonders anziehend, und durch die fast schüchterne Zurückhaltung in der Bewertung der Ergebnisse besonders gewinnend. Es ist nicht zu zweifeln, dass diese Mitteilungen manchen noch zweifelnden Fachgenossen unserer Sache näherführen werden.

W. O.

---

69. Über die Permeabilität der Niederschlagsmembranen von M. Fünfstück (Ber. der botan. Ges. **11**, 80—84. 1893). Der Verf. diskutiert die Porentheorie von Traube und findet sie nicht im Einklange mit den Erscheinungen des Färbens auf gebeizter Baumwolle. Denn ungebeizte Baumwolle nimmt kein

Alizarin auf, gebeizte thut es. Nun können durch den Überzug mit der Beize die „Poren" der Baumwolle nur verengt werden, und doch gehen in die engeren Poren die Alizarinteilchen, welche in die weiteren Poren der ungebeizten Baumwolle nicht eindringen.

Dem Ref. erscheint die Überlegung etwas zweifelhaft. Es ist nicht erwiesen, dass Alizarin in die Baumwolle nicht eindringt, sondern nur, dass es darin nicht festgehalten wird; damit fällt aber die Bündigkeit des Beweises. Im übrigen ist der Ref. völlig einverstanden mit den Zweifeln, die der Verf. bezüglich der Erspriesslichkeit der Molekularhypothese zur Aufklärung dieser Erscheinungen hegt.

W. O.

---

70. Kolorimeter mit Lummer-Brodhunschem Prismenpaaren von H. Krüss (Zeitschr. f. anorg. Ch. **5**, 325—329. 1893). Um den Vergleich der beiden Felder des Kolorimeters möglichst scharf zu machen, wird das Lummer-Brodhunsche Photometerprisma in geeigneter Anordnung benutzt, durch welches, wie bekannt, die beiden Gebiete in Gestalt eines Feldes mit mittlerem, scharfbegrenztem Fleck zusammengebracht werden. Die Genauigkeit ist etwa dreimal so gross, wie bei der gewöhnlichen Anordnung.

Der Ref., in dessen Laboratorium seit längerer Zeit ein nach dem gleichen Prinzip konstruiertes Kolorimeter benutzt wird, kann die Vorzüge dieser Anordnung bestätigen.

W. O.

---

71. Über die Verbrennungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffe von Berthelot und Matignon (A. ch. ph. (6) **30**, 547—565. 1893). Die Bombe wird bei gemessener Temperatur und atmosphärischem Druck mit dem Gase gefüllt, worauf Sauerstoff in kleinem Überschuss unter Druck zugefügt wird. Nach der Verbrennung wird die Kohlensäure bestimmt. Die Versuche ergaben (mit einer Fehlergrenze von fast ± 2 Prozent!):

	Konst. Vol.	Konst. Druck
Wasserstoff	681·5 *K*	689·5 *K*
Kohlenoxyd	679·0 „	682·0 „
Äthylen	3400 „	3411 „
Äthan	3709 „	3723 „
Progan	5267 „	5284 „
Allylen	4724 „	4736 „
Propylen	4979 „	4993 „
Trimethylen	5056 „	5070 „

W. O.

---

72. Über das Nitromethan und seine Homologen von Berthelot und Matignon (A. ch. ph. (6) **30**, 565—572. 1893). Nitromethan gab die Verbrennungswärme 1702·5 *K* bei konstantem Volum, 1698 *K* bei konstantem Druck. Die spezifische Wärme ist 0·470 zwischen 23° und 80°, die Verdampfungswärme beim Siedepunkt 70 *K*. In Wasser löst es sich mit — 6·0 *K*, die Neutralisation mit Kali giebt 70·1 *K*, mit Baryt 89 *K* für ein Äquivalent.

Nitroäthan: Verbrennung [3224·5], 3423 *K*, spezifische Wärme 0·451 zwischen 23° und 95°, Verdampfungswärme 69 *K*, Neutralisation mit Kali 101 *K*.

Weitere Homologe sind nicht untersucht. *W. O.*

73. Über eine Differentialmethode mit streifender Incidenz zur Bestimmung der Unterschiede der Lichtbrechungsverhältnisse von Flüssigkeiten von W. Hallwachs (Wied. Ann. **50,** 577—589. 1893). Ein Glastrog wird durch eine senkrechte Planplatte in zwei Hälften geteilt; in eine Hälfte kommt das Lösungsmittel, in die andere die Lösung. Ein Bündel Natriumlicht wird annähernd parallel der Teilplatte in den Trog geworfen. Dann sieht man die von streifendem Einfall herrührende Lichtgrenze in einem Winkel α von der Richtung der Platte entfernt; zwischen dem Brechungskoëffizienten n_0 des Lösungsmittels und n der Lösung besteht die Beziehung $n - n_0 = \frac{\sin^2 \alpha}{n + n_0}$. Die Ablenkung α wird, um Mangel an Symmetrie unschädlich zu machen, unter Vertauschung der Flüssigkeiten nach beiden Seiten gemessen.

Der Verfasser teilt einige Messungen mit, welche die Brauchbarkeit der Methode (sechs Stellen des Brechungskoëffizienten) zeigen. An einigen Messungen mit Kochsalzlösungen ergiebt sich, dass das von der Änderung der Dichte befreite spezifische Brechungsvermögen des gelösten Stoffes sich nur sehr wenig ändert.

W. O.

Bücherschau.

Physikalische Chemie der Krystalle von A. Arzruni. XI u. 365 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1893. Preis M. 7,50.

Das Buch ist eine Sonderausgabe aus dem neuerdings (**13,** 142) angezeigten Handbuch von Graham-Otto, und ist a. a. O. bereits besprochen worden. Der Verf. hat einige Verbesserungen begangener Versehen, sowie Nachträge und eine Vorrede hinzugefügt. In letzterer spricht er einigen wissenschaftlichen Freunden seinen Dank für die Beseitigung sprachlicher Schroffheiten aus, von denen er sich nicht freisprechen will. In dieser Beziehung hätte allerdings noch mehr geschehen können.

W. O.

Lehrbuch der Physik für höhere Lehranstalten von E. Hoppe. Leipzig, J. A. Barth. 1894. 134 S. Preis M. 2,20.

In einer Vorbemerkung rechtfertigt der Verf. das Erscheinen seines Buches neben den vielen anderen durch die Formulierung bestimmter pädagogischer Forderungen, die er in den vorhandenen Werken nicht erfüllt findet, und denen er gerecht zu werden sich bemüht. Man kann diesen Forderungen wohl beistimmen.

Der Inhalt ist der übliche, und lässt an einzelnen Stellen, z. B. in der Lehre vom Galvanismus, eine zu geringe Berücksichtigung der gegenwärtigen Entwicklung der Wissenschaft erkennen. Die Definition der Entropie und der Satz: „bei Kreisprozessen ist die Entropie = 0“ (S. 36) müssen unbedingt beanstandet werden. Bei der Interferenz (S. 68) fehlt der notwendige Hinweis darauf, dass die interferierenden Strahlen aus einem Punkt stammen müssen. Und so wäre noch mancherlei zu bemerken.

Sehr dankenswert sind die reichlich eingestreuten historischen Nachweise.

W. O.

Leauté, Encyclopédie des aide-mémoire. Gauthier-Villars et fils u. G. Masson. Paris 1893.

Von der bereits mehrfach erwähnten Sammlung liegen weitere 3 Bändchen: Bloch, eau sous pression; Wallon, choix et usage des objectifs photographiques; Croneau, construction du navire vor. Die Gegenstände liegen bis auf den zweiten dem Bereiche der Zeitschrift zu fern; in dem Buch von Wallon findet man eine ganz elementare Auseinandersetzung des fraglichen Gegenstandes, welche wesentlich dem Bedürfnis des „Amateurs" angepasst ist. *W. O.*

Alembic Club Reprints, No. 2—5, Edinburgh 1893.

Die Fortsetzung der früher (**11,** 852) angezeigten Neudrucke klassischer chemischer Werke, die innerlich und äusserlich den vom Ref. herausgegebenen Klassikern der exakten Wissenschaften ähnlich gestaltet sind, bringen in den „Foundations of the atomic theory" eine englische Ausgabe (mit geringen Abänderungen) der „Grundlagen der Atomtheorie" des Ref. aus jener Sammlung, ferner die entsprechenden Foundations of the molecular theory. Sehr wertvoll und interessant sind die Experiments on air von Cavendish (No. 3) und die Extracts from „Micrographia" von R. Hooke (No. 5).

Dem Ref. ist es eine aufrichtige Freude, dass die in den „Klassikern" gegebene Anregung so gute Früchte getragen hat, und es ist auf das dringendste zu wünschen, dass der „Alembic Club" seine nützliche Unternehmung mit derselben Energie weiter führt, wie bisher. *W. O.*

Physikalische Tabellen von Landolt und Börnstein. Zweite stark vermehrte Auflage. XI u. 563 S. Berlin, J. Springer. 1894. Preis geb. in Moleskin M. 24.

Die seit längerer Zeit mit Sehnsucht erwartete zweite Auflage dieses wertvollen Tabellenwerkes erscheint in ungemein erweiterter Gestalt, indem eine grosse Anzahl neuer Tabellen aufgenommen worden ist, die den Umfang etwa verdreifacht haben. An der Arbeit haben sich die Herren Barus, Blaschke, Heilborn, Kayser, Less, Löwenherz, Markwald, Neumayer, Rimbach, Scheel, Schönrock, Schütte, B. und W. Traube, Weinstein beteiligt.

Die Grundsätze der ersten Auflage sind unverändert beibehalten worden, insbesondere sind alle Zahlen mit Citaten belegt. Die Auswahl des ungeheuren Materials ist im allgemeinen mit grosser Sachkenntnis bewerkstelligt worden, wenn auch einzelne Ausstellungen zu machen sind; so fehlen z. B. bei den spezifischen Gewichten die Ergebnisse der bei weitem besten Messungen, nämlich der von Retgers, vollständig.

An neuen Tabellen sind als für den Physiko-Chemiker besonders wichtig zu erwähnen: Verbrennungswärmen organischer Verbindungen, elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene, molekulare und spezifische elektrische Leitfähigkeit.

Es ist nicht zu zweifeln, dass das Werk auch in seiner neuen Gestalt sich als unentbehrlicher Bestandteil der Ausrüstung jedes physikalischen und chemischen Laboratoriums bewähren wird. *W. O.*

Studien zur Voltaschen Kette.

Von

H. M. Goodwin.

(Mit 6 Textfiguren.)

Inhalt:

Allgemeines.

Der erste Schritt zur Lösung der Aufgabe der Berechnung der elektromotorischen Kraft eines Voltaschen Elements aus anderweitigen Grössen ist von Herrn v. Helmholtz[1]) im Jahre 1877 gethan worden. Seine erste Abhandlung bezieht sich auf einfache Konzentrationsketten, deren elektromotorische Kräfte sich nach thermodynamischen Erwägungen aus dem Dampfdrucke und den Überführungszahlen der zwei Lösungen berechnen lassen. Später dehnte v. Helmholtz[2]) seine Rechnungen auf den scheinbar verwickelteren Fall von zwei gegeneinander geschalteten Kalomelelementen aus, und diese fanden eine gute Bestätigung durch die Untersuchungen des Herrn Moser[3]).

Diese Helmholtzsche thermodynamische Betrachtungsweise liess jedoch das allgemeine Problem der Erregung der elektromotorischen Kraft in der Voltaschen Kette ungelöst. Die Entwickelung einer Theorie, von der wir heute nicht allein hoffen, sondern als gewiss annehmen dürfen, dass sie dieses jahrhundertelang umstrittene Problem endlich befriedigend gelöst habe, verdanken wir Herrn Nernst[4]), der in seiner Abhandlung „Über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen", die Art und Weise der Entstehung von Potentialdifferenzen zwischen zwei Flüssigkeiten oder zwischen Metall und Flüssigkeit nicht

[1]) Wied. Ann. **3**, 201. 1877. — Helmholtz, Ges. Abhandl. I, 840.

[2]) Ges. Abhandl. II, 979.

[3]) Wied. Ann. **14**, 61. 1881.

[4]) Diese Zeitschr. **4**, 129. 1889.

nur sehr anschaulich macht, sondern auch seine Auffassung mathematisch formuliert und sehr gut durch die Erfahrung bestätigt gefunden hat.

Die Nernstsche Theorie stützt sich auf van't Hoffs Anwendung des Gasgesetzes auf verdünnte Lösungen, auf Arrhenius' Dissociationstheorie und auf Nernsts Auffassung der Auflösung fester Körper. Nach dieser Theorie lässt sich die Erregung von elektrischer Energie in einer Voltaschen Kette weder auf chemische Energie (alte „chemische Theorie")[1]), noch auf Berührung von verschiedenen Metallen (ältere „Kontakt-Theorie")[1]), zurückführen, sondern allein auf eine Umwandlung von osmotischer in elektrische Energie. Die Theorie kann dementsprechend als die osmotische Theorie der Voltaschen Kette bezeichnet werden.

Seit dem Erscheinen der Nernstschen Abhandlung sind noch zwei Arbeiten von Herrn Planck[2]) und Herrn Negbauer[3]) erschienen, die hier erwähnt werden müssen. Beide behandeln speziell die Theorie von Flüssigkeitsketten, die erste theoretisch, die zweite experimentell, und zwar war die Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie hier eine so günstige, dass man die Theorie dieser Art Ketten als ausreichend festgestellt ansehen darf.

Die vollkommene Bedeutung der osmotischen Theorie und ihre ausserordentlich weite Anwendbarkeit tritt erst in ihrer vorzüglichen Darstellung durch Prof. Ostwald in seiner etwa vor einem Jahre erschienenen Elektrochemie ganz zu Tage. Zum ersten Mal in diesem Werke finden sich zahlreiche rätselhaft gebliebene Erfahrungsthatsachen erklärt, z. B. die abnormen elektromotorischen Kräfte, die Theorie von Gasketten u. s. w., wie Hindeutung auf mannigfache notwendige Folgerungen aus ihr, welche noch der Bestätigung durch den Versuch harren.

Ohne hier auf seine Ansichten im einzelnen einzugehen, gebe ich gleich den folgenden Satz, dessen Allgemeingültigkeit sich mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten lässt:

Der Potentialunterschied zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit bestimmt sich, abgesehen von einer Konstanten, die sich stets berechnen lässt, durch eine für das Metall charakteristische Konstante (seinen elektrolytischen Lösungsdruck) und die Kationkonzentration der Lösung, in der das Metall sich befindet.

---

[1]) Eine sehr vollständige Darstellung dieses Gegenstandes siehe in G. Wiedemanns „Elektrizität". Vergl. auch O. Lodge, Phil. Mag. **19**, 153. 1885.

[2]) Wied. Ann. **39**, 161. 1890; l. c. **40**, 561. 1890.

[3]) l. c. **44**, 737. 1891.

Dieser Satz kann als eine Verallgemeinerung der Nernstschen Auffassung angesehen werden, indem er nicht nur für mässige Konzentration der Kationen, sondern auch für äusserst geringe Konzentration derselben gültig ist. Wie wir sogleich sehen werden, führt er zu einer neuen Auffassung der sogenannten Elektroden zweiter Art. Es ist klar, dass, wenn dieser Satz allgemein gilt, sich alle umkehrbaren Elektroden im Prinzip gar nicht voneinander unterscheiden, und die ganze Theorie der Voltaschen Kette praktisch in diesem einzigen Satze enthalten ist.

Auf Veranlassung Herrn Prof. Ostwalds habe ich die Gültigkeit dieses allgemein und für die Theorie der Voltaschen Kette fundamentalen Satzes nachzuweisen versucht, und zwar speziell für den Fall äusserst kleiner Kationkonzentrationen, d. h. für die sogenannten Elektroden zweiter Art. Für mässige Konzentration der Kationen (d. h. Elektroden erster Art) war er bereits durch Herrn Nernsts Versuche bestätigt worden. Der Nachweis seiner Gültigkeit gegenüber Elektroden zweiter Art aber stand bisher noch aus; er wird nun durch die nachfolgenden Versuche erbracht.

Bei dieser Gelegenheit erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Ostwald für den wertvollen Rat und das lebhafte Interesse, mit dem er meine Arbeit von Anfang bis Ende unterstützte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Allgemeine Theorie der Voltaschen Kette.

Unter umkehrbaren Elektroden sind solche zu verstehen, die beim Stromdurchgange in beliebiger Richtung ihre Oberflächenbeschaffenheit nicht ändern, mit andern Worten, die sich nicht polarisieren. Wir wollen mit Nernst zwei verschiedene Gattungen unterscheiden, und zwar

I. Umkehrbare Elektroden erster Art, d. h. ein Metall, das in eine Lösung eines seiner Salze eintaucht, z. B. Zn in $ZnCl_2$, Cu in $CuSO_4$ u. s. w. und

II. Umkehrbare Elektroden zweiter Art, d. h. ein Metall, das in eine gesättigte Lösung eines seiner schwerlöslichen Salze in Gegenwart eines zweiten löslichen Salzes mit identischem Anion eintaucht, z. B. Hg in $HgCl$ und $ZnCl_2$, Tl in $TlCl$ und KCl u. s. w.

Elemente, die aus zwei solchen Elektroden bestehen, gehören sie nun beide derselben oder verschiedenen Gattungen an, werden auch umkehrbar sein und gehören demgemäss zu den sogenannten konstanten Elementen. Es soll im folgenden überhaupt von solchen nur die Rede sein.

Im allgemeinen lässt sich die elektromotorische Kraft eines Elementes aus vier Gliedern berechnen, die einzeln den Potentialunterschied zwischen den vier Berührungsstellen der heterogenen Bestandteile des Elementes repräsentieren. Diese bestehen nämlich zwischen

1. Metall und Flüssigkeit,
2. Flüssigkeit und Flüssigkeit,
3. Flüssigkeit und Metall,
4. Metall und Metall.

Da 1 und 3 zu derselben Kategorie gehören, so handelt es sich nur um drei verschiedene Arten von Berührungsstellen. Von diesen kann man die vierte ohne weiteres ausser Betracht lassen [1]. Aus Messungen des Peltier-Effekts ergiebt sich, dass diese Potentialdifferenz, welche, wie bereits Ostwald [2] angedeutet hat, möglicherweise keine chemische Erscheinung ausmacht, sondern auf eine Umwandlung von Oberflächenenergie in elektrische zurückzuführen ist, im allgemeinen eine äusserst kleine ist und selten über einige Zehntausendstel Volt hinausgeht.

Der Potentialunterschied, welcher sich an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten befindet, besitzt im allgemeinen einen etwas grösseren, doch immerhin noch kleinen Wert. Die Theorie dieser Konzentrations- resp. Diffusionsketten ist, wie schon erwähnt, wenigstens für völlig dissociierte binäre Elektrolyten vollständig entwickelt und befriedigend bestätigt worden. Bekanntlich hängt das Potential dieser Ketten in erster Linie von dem Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations und Anions in den Lösungen ab. Durch geeignete Wahl der Elektrolyten, z. B. Chlorkalium, Chlorthallium u. a., bei denen die Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen gleich gross sind, kann man dieses Potential beliebig herabsetzen. Dies geschieht im folgenden, so dass der hier in Frage kommende Potentialunterschied als ein kleines Korrektionsglied angesehen werden darf.

Es bleibt nur übrig, den Potentialunterschied an der Berührungsstelle Metall-Flüssigkeit zu betrachten. An dieser Stelle ist der Hauptsitz der elektromotorischen Kraft eines Elementes zu suchen. Das Problem der Voltaschen Kette reduziert sich schliesslich auf die Untersuchung der Ursache und die Bestimmung der Menge von elektrischer Energie, welche entsteht, wenn ein Metall in Berührung mit einer Flüssigkeit gebracht wird.

---

[1] G. Wiedemann, Elektrizität. — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. (2. Aufl.) II, 1, S. 917.

[2] Lehrbuch der allgem. Chem. (2. Aufl.) II, 1, S. 564.

Das deutlichste Bild, das ich mir von den hier vorhandenen Wirkungen gemacht habe, ist das folgende[1]). Zunächst muss man voraussetzen, dass keine Substanz absolut unlöslich ist. Jeder Körper muss, wenn er mit einem Lösungsmittel in Berührung gebracht wird, teilweise, mindestens spurenweise in Lösung gehen, und ein Gleichgewicht zwischen den zwei Phasen — fester Körper und Lösung — kann, gerade wie im analogen Falle zwischen Flüssigkeit und Dampf, nur eintreten, wenn die Konzentration des variabeln Teils — (Lösung resp. Dampf), einen für eine gegebene Temperatur ganz bestimmten Wert erreicht hat. Dieser Wert ist für die Substanz eine bei konstanter Temperatur charakteristische Konstante, die im Falle feste Substanz-Lösung, Lösungstension (Nernst) oder Lösungsdruck (Ostwald) genannt wird.

Bringt man eine feste Substanz in eine ungesättigte Lösung, so geht von ihr so viel in Lösung, bis die Lösung gesättigt ist, d. h. bis ein bestimmter osmotischer Druck erreicht ist; wird andrerseits eine feste Substanz in eine übersättigte Lösung, d. h. in eine, in der der osmotische Druck grösser als der Lösungs- oder Gleichgewichtsdruck der Substanz ist, gebracht, so wird sich so viel Substanz aus der Lösung ausscheiden, bis dieser Druck wieder erreicht ist. Dieses Verhältnis bleibt gültig, ob nun der Lösungsprozess ein einfacher ist, wie er es im Falle vieler organischer Verbindungen, z. B. Zucker, ist, wo die Substanz einfach als Molekül in Lösung geht, oder ob nun, wie es bei Salzen, Basen, Säuren der Fall ist, elektrolytische Dissociation eintritt, und sich gleichzeitig Moleküle und gleich viel positiv und negativ geladene Ionen in Lösung befinden. Im letzteren Falle besteht neben dem ersten Gleichgewicht zwischen dem festen Körper und dem undissociierten Anteil gleichzeitig ein zweites Gleichgewicht zwischen diesem letzteren und dem dissociierten Anteile. Die Formulierung dieser zwei neben einander existierenden Gleichgewichte findet sich in den Nernstschen Hauptsätzen über Löslichkeitsbeeinflussung, welche weiter unten eingehend besprochen werden sollen.

Da das Gleichgewicht zwischen dissociierbaren Körpern und ihren Lösungen ein etwas komplizierteres ist als das zwischen undissociierbaren Körpern und ihren Lösungen, so wird es nicht überraschend sein, wenn das Gleichgewicht zwischen Metallen und Lösungen ihrer Salze ein noch komplizierteres ist, weil in diesem Falle der besondere Umstand mitspricht, dass, so viel wir wissen, Metalle nur als positiv geladene Ionen in Lösung zu gehen fähig sind.

---

[1]) Vergl. auch Nernst, Theoret. Chem. S. 565; diese Zeitschr. 4, 150. 1889.

Angesichts dieser Umstände wollen wir diesen Gleichgewichtszustand näher betrachten und zwar zunächst einen Fall analog dem eines in eine ungesättigte Lösung gebrachten Körpers, z. B. Zink in eine Lösung eines seiner Salze. Natürlich ist das Salz von vornherein in Zinkionen dissociiert, deren partiellen osmotischen Druck wir mit p bezeichnen wollen. Sobald das Zink in eine dafür ungesättigte Lösung gebracht wird, geht ein Teil davon als positiv geladene Ionen in Lösung. Die ebensogrosse negative Ladung, welche gleichzeitig entstehen muss, bleibt bei dem Zink zurück, so dass sich momentan die Lösung positiv, das Zink negativ geladen findet, d. h. ein Potentialunterschied zwischen Elektrode und Lösung entsteht. Das negativ geladene Zink zieht elektrostatisch die positiv geladenen Zn-Ionen an, unter Bildung einer zuerst von v. Helmholtz vermuteten „Doppelschicht", und diese Anziehung kann man als eine Vermehrung des osmotischen Gegendruckes, welche der weiteren Auflösung von Zink entgegenwirkt, ansehen. Nach dem Faradayschen Gesetz trägt aber ein Grammäquivalent eines Ions die Elektrizitätsmenge von 96 540 Coulombs, und demgemäss wird die elektrostatische Anziehung zwischen einer ganz minimalen, ja unwägbaren Menge der vom Zink ausgegangenen Ionen und der ihnen entsprechenden zurückbleibenden Elektrizitätsmenge bald einen sehr grossen Wert erreichen. Das Gleichgewicht zwischen Zink und Lösung wird sich wegen der ungeheuren Zunahme der elektrostatischen Anziehung mit zunehmender Auflösung von Metall, d. h. Bildung von Ionen, momentan herstellen, weil der für das Gleichgewicht nötige Druck, welcher im allgemeinen die Summe (oder Differenz, siehe unten) aus einem osmotischen Drucke und einer elektrostatischen Kraft ist, sehr schnell erreicht wird. Setzen wir diese für das Gleichgewicht charakteristische Konstante, welche ein für alle Mal der elektrolytische Lösungsdruck des betreffenden Metalls genannt sein möge, gleich P, so ist

$$P = p + f(s),$$

wo s die Anzahl Ionen bedeutet, welche aus der Elektrode in Lösung gehen, um das Gleichgewicht herzustellen. Die Funktion $f(s)$ bestimmt sich wahrscheinlich nach dem gewöhnlichen elektrostatischen Gesetze.

Denken wir uns nun, dass die Zahl der von vornherein in Lösung befindlichen Zn-Ionen grösser und grösser wird, d. h. dass p zunimmt, so wird die Anzahl der Ionen, welche von dem Zink ausgehen müssen, um das Gleichgewicht herzustellen, kleiner und kleiner werden, d. h. das Glied $f(s)$ und die ihm entsprechende Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit ebenfalls kleiner werden, und beide werden sich

gleichzeitig dem Werte Null nähern. Dieser Grenzfall tritt offenbar ein, wenn von vornherein $p = P$ ist, in welchem Falle sich überhaupt kein Zink mehr löst und folglich keine Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung entsteht. Etwas genau Analoges findet statt im Falle eines in eine für ihn genau gesättigte Lösung gebrachten festen Körpers. Hier liegt die Gleichgewichtsbedingung von vornherein vor. In diesem Falle wird also das Gleichgewicht zwischen Metall und Lösung ganz und gar durch einen osmotischen Gegendruck d. h. durch Volumenergie aufrecht erhalten; elektrische Energie kommt gar nicht ins Spiel. Wie können demgemäss den elektrolytischen Lösungsdruck P als denjenigen osmotischen Gegendruck definieren, durch den die Potentialdifferenz zwischen dem betreffenden Metalle und Lösung genau auf Null reduziert wurde[1]). Die Bedingung $p = P$ lässt sich im Falle des Zinks praktisch nicht erfüllen, weil man von einem Zinksalze eine so konzentrierte Lösung, dass der partielle osmotische Druck der Zinkionen etwa 10^{18} Atmosphären beträgt (welchen Wert nach Ostwalds Berechnung P_{zn} besitzt), nicht herstellen kann.

Betrachten wir jetzt den anderen Fall, wo $p > P$ ist, was praktisch der Fall ist, wenn man z. B. eine Kupfer- oder eine Quecksilberelektrode in eine Lösung eines der Salze dieser Metalle bringt. Dieser Fall ist ganz analog dem, dass ein Körper in eine übersättigte Lösung gebracht wird. Gerade wie unter solchen Umständen feste Substanz aus der Lösung ausgeschieden wird, bis der dem Gleichgewicht entsprechende Druck (Konzentration) erreicht ist, so müssen sich hier, wenn man z. B. Kupfer in eine Kupfersulfatlösung bringt, einige von vornherein anwesende Kupferionen als metallisches Kupfer ausscheiden. Sie thun dies, indem sie ihre positive Ladung an die Kupferelektrode abgeben, welche dadurch positiv elektrisch geladen wird, während andererseits die Lösung wegen der zurückbleibenden überschüssigen SO_4-Ionen negativ geladen wird. Die mittelbare Folge davon ist, dass eine

[1]) Die oben gemachte Annahme, nämlich, dass mit dem Verschwinden der Doppelschicht die Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit gleich null werde, scheint mir, bis auf weiteren experimentellen Nachweis, die wahrscheinlichste und einfachste, die sich machen lässt, selbst wenn sich, streng analog der Verdampfung, eine der Arbeit RT entsprechende Potentialdifferenz erwarten liesse. Wenn uns nun auch die obigen Betrachtungen eine Idee davon geben, welcher Natur etwa das sein mag, was man den Lösungsdruck eines Metalls nennt, so ist P doch nur eine Integrations-Konstante, deren wahre physikalische Bedeutung nicht so leicht zu erklären ist. Gleichwohl weicht man allen Schwierigkeiten aus, wenn man ihn wie oben als denjenigen osmotischen Druck definiert, der die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung genau auf null reduziert.

Abstossung zwischen der gleichzeitig positiv geladenen Elektrode und den positiv geladenen Kupferionen statthat und diese Kraft der Richtung des osmotischen Druckes p entgegenwirkt. Aus den voraufgegangenen ganz analogen Betrachtungen geht hervor, dass eine ganz minimale Ausscheidung von Kupferionen eine ausreichende Verminderung des der Kupferelektrode entgegenwirkenden osmotischen Druckes bewirkt um den Gleichgewichtszustand momentan herzustellen. In diesem Falle ist der Gleichgewichts- oder elektrolytische Lösungsdruck numerisch gleich dem partiellen osmotischen Gegendrucke der Kupferionen, vermindert um einen Betrag, welcher von der Menge der ausgeschiedenen Kupferionen abhängig ist, also

$$P = p - f(s).$$

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich, dass, gelingt es in irgend einer Weise den Druck p in genügend grossem Umfange zu variieren, so dass einerseits $p > P$, andererseits $p < P$ ist, die Potentialdifferenz zwischen dem Metall und der Flüssigkeit sich dann gerade umkehren muss. Diese theoretische Folgerung lässt sich experimentell an einigen Metallen z. B. Quecksilber bestätigen. Aus Ostwalds[1]) Berechnung der elektrolytischen Lösungsdrucke der verschiedenen Metalle geht hervor, dass dieser für Quecksilber den äusserst kleinen Wert von 10^{-15} Atmosphären besitzt. Quecksilber ist demgemäss (da $p > P$ ist) gegen die meisten Lösungen positiv geladen; wenn aber Cyankalium in der Lösung vorhanden ist, so kehrt sich sein Potential um, und es ladet sich negativ. Dies findet seine Erklärung darin, dass in Gegenwart von Cyankalium die komplexe Verbindung $K_2Hg(CN)_4$ entsteht, welche sich nicht in Hg-Ionen sondern in K- und $Hg(CN)_4$-Ionen dissociiert. Das Cyankalium wirkt also in der Weise, dass es der Lösung die Hg-Ionen entzieht, bis endlich der osmotische Druck derselben unter 10^{-15} Atmosphären herabgesetzt ist; alsdann ($p < P$) muss Quecksilber in Lösung gehen um das Gleichgewicht zu wahren; unter diesen Umständen verhält sich das Quecksilber wie Zink.

Ich möchte aus diesem Beispiele besonders erkennen lassen, eine wie äusserst kleine Menge Ionen genügt, um die Potentialdifferenz vollständig zu bestimmen, was offenbar die enormen Ladungen bewirken, die sämtliche Ionen an sich tragen.

Wir können diese Betrachtungen über den Vorgang der Auflösung von Metallen in folgender Weise kurz zusammenfassen. Bringt man ein Metall in eine Lösung eines seiner Salze, dann kann dreierlei passieren:

---

[1]) Lehrbuch der allgem. Chem. (2. Aufl.) II, 1, S. 948.

1. Ist der partielle osmotische Gegendruck der vorhandenen Kationen kleiner als der elektrolytische Lösungsdruck der Metalle, also $p < P$, so löst sich das Metall als positiv geladene Ionen, bis der osmotische Druck, vermehrt um die dabei entstehende elektrostatische Anziehung zwischen dem Metall und den Kationen, gleich dem für das Gleichgewicht nötigen Drucke — dem elektrolytischen Lösungsdrucke — ist. Das Metall ladet sich dabei gegenüber der Lösung negativ.

2. Ist dagegen der partielle osmotische Gegendruck grösser als der elektrolytische Lösungsdruck des betreffenden Metalls, also $p > P$, so scheidet sich Metall aus der Lösung aus, bis der osmotische Druck, vermindert um die dabei entstehende elektrostatische Abstossung zwischen Metall und Kationen, gleich dem elektrolytischen Lösungsdrucke ist. Das Metall ladet sich dabei gegenüber der Lösung positiv.

3. Ist von vornherein der osmotische Druck der Kationen gleich dem elektrolytischen Lösungsdrucke, also $p = P$, so herrscht von Anfang an Gleichgewicht, — kein Metall wird aufgelöst oder abgeschieden, und es entsteht keine Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung.

Es bleibt nur übrig diese Auffassung zu formulieren. Es handelt sich hier, wie man sieht, um eine Umwandlung von osmotischer oder Volumenergie in elektrische. Die Bedingung, dass Gleichgewicht zwischen diesen zwei Energiearten stattfindet, wird nach dem allgemeinen Prinzip der virtuellen Energie[1]) durch die Gleichung

$$n_\varepsilon \varepsilon_0 d\pi = -v dp$$

ausgedrückt, worin n_ε die Wertigkeit des betreffenden Metalles und ε_0 die Elektrizitätsmenge, welche ein Grammäquivalent trägt, bedeuten. Sei π die unbekannte Potentialdifferenz zwischen einem Metall M, dessen elektrolytischer Lösungsdruck mit P_M bezeichnet sein mag, und einer Lösung, in der der partielle osmotische Druck der Kationen p herrscht. Da nun nach den obigen Betrachtungen $\pi = 0$, wenn $p = P_M$ ist, so haben wir die obige Gleichung einfach zwischen den Grenzen $\pi = 0$ bis $\pi = \pi$ und $p = P$ bis $p = p$ zu integrieren um die Potentialdifferenz π zwischen Elektrode und Lösung zu finden. Dies lässt sich sofort mit Berücksichtigung des Boyle-van't Hoffschen Gesetzes, nämlich

$$pv = RT$$

ausführen, worin in diesem Falle p und v sich auf ein Gramm-Atomgewicht Metall beziehen. Substitution von v aus dieser Gleichung in die obige ergiebt

---

[1]) Ostwald, Studien zur Energetik. Diese Zeitschr. **10**, 363

$$n_\varepsilon \varepsilon_0 \int_0^\pi d\pi = -RT \int_{P_M}^{p} \frac{dp}{p}$$

oder integriert

$$\pi = \frac{RT}{n_\varepsilon \varepsilon_0} ln \frac{P_M}{p} \qquad (1)$$

Um π in Volts auszudrücken, hat man sich nur daran zu erinnern, dass $RT = 1{\cdot}980$ cal., 1 cal.[1]) $= 4{\cdot}19 \times 10^7$ Erg und 1 Volt $= 10^7$ Abs. Einheiten ist, woraus $\frac{RT}{\varepsilon_0} = \frac{1{\cdot}980 \times 4{\cdot}19\ T}{96540} = 0.0000860\ T$ Volt.

Für die Temperatur, bei welcher alle folgende Versuche ausgeführt wurden, 25^0 C., ist $T = 298$, woraus $\frac{RT}{\varepsilon_0} = 0{\cdot}0256$ Volt folgt. Also wird obige Formel (1) für 25^0

$$\pi = \frac{0{\cdot}0256}{n_\varepsilon} ln \frac{P_M}{p} \text{ Volt} \qquad (1a)$$

oder, um sich die unbequeme Rechnung mit natürlichen Logarithmen zu ersparen

$$\pi = \frac{0{\cdot}0590}{n_\varepsilon} \log \frac{P_M}{p} \text{ Volt} \qquad (1b)$$

Die Gleichung (1) ist für die Theorie der Voltaschen Kette als fundamental anzusehen. Sie drückt die Potentialdifferenz irgend einer nach S. 579 definierten umkehrbaren Elektrode aus. Die gesamte elektromotorische Kraft einer oder mehrerer umkehrbarer Ketten hintereinander ist (abgesehen von kleinen Potentialdifferenzen zwischen den Flüssigkeiten) einfach als Summe aus den nach dieser Formel bestimmten Potentialdifferenzen zu berechnen. Von den Grössen, welche in die Gleichung eintreten, sind R, T, n_ε und ε_0 immer bekannt. Von den übrigen Grössen P_M und p wissen wir vorläufig den Wert des ersteren nur annähernd. Ostwald[2]) hat ihn zum ersten Mal in seinem Lehrbuche aus älteren Beobachtungen berechnet und ist dabei zu hochinteressanten und wichtigen Schlüssen gelangt, auf deren Einzelheiten ich hier nicht weiter eingehen kann. Es sei nur bemerkt, dass der Wert dieser Grösse zwischen etwa 10^{18} Atmosphären für Zink und 10^{-15} für Quecksilber variiert. Sie ist für die Metalle eine bei konstanter Temperatur konstante Zahl, die für die Elektrochemie von der grössten Wichtigkeit ist. Über ihren Zusammenhang mit dem Lösungsmittel,

---

[1]) Siehe Nernst, Theoret. Chemie S. 9.

[2]) Lehrbuch der allgem. Chem. (2. Aufl.) II, 1, 948.

der Temperatur etc. ist bis jetzt aber wenig bekannt. Diese Frage und ihre genaue Bestimmung sind Aufgaben, deren baldiger Lösung wir mit ziemlicher Gewissheit entgegensehen können.

Für unseren gegenwärtigen Zweck aber haben wir uns nicht weiter um den elektrolytischen Lösungsdruck der Elektroden zu kümmern, da wir durchweg von Ketten mit Elektroden von demselben Metall Gebrauch machen. Dadurch verschwindet das P_M aus der Gleichung der elektromotorischen Kraft der Elemente, und die elektromotorische Kraft, welche man beobachtet, hängt nur von dem Werte, welchen p in den zwei Lösungen besitzt, ab.

Denken wir uns eine Kette aus irgend zwei nach S. 579 definierten umkehrbaren Elektroden von demselben Metalle gebildet. Die elektromotorische Kraft dieser Kette lässt sich dann durch die Formel

$$E = \frac{RT}{n_\varepsilon \varepsilon_0}\left(ln\frac{P_M}{p_2} - ln\frac{P_M}{p_1}\right) + \pi'$$

oder

$$E = \frac{RT}{n_\varepsilon \varepsilon_0} ln\frac{p_1}{p_2} + \pi',$$

wo π' die Potentialdifferenz zwischen den zwei Flüssigkeiten ist, ausdrücken. Dass π' einen im Vergleich mit E ganz beträchtlichen Wert haben kann, wie es z. B. in vielen Konzentrationsketten der Fall ist, darf nicht vergessen werden; z. B. ist in der Kette[1])

$$Hg,\ HgCl,\ 0{\cdot}1\ HCl,\ 0.01\ HCl,\ HgCl,\ Hg$$

π' gleich dem 0·67 fachen der gesamten elektromotorischen Kraft der Kette. Ist aber die Gesamtkonzentration beider Lösungen ungefähr gleich, und überdies die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen und Kationen fast gleich, wie es in meinen Versuchen der Fall war, dann kann π' überhaupt nur einen ganz minimalen Wert besitzen, und E wird wenigstens sehr annähernd durch die Formel

$$E = \frac{RT}{n_\varepsilon \varepsilon_0} ln\frac{p_1}{p_2} \tag{2}$$

ausgedrückt.

Unter diesen Umständen hängt die elektromotorische Kraft der Ketten nur von dem relativen, nicht dem absoluten Werte des partiellen osmotischen Druckes der Kationen an den zwei Elektroden ab. Gelingt es diese zwei Grössen p_1 und p_2, oder ihnen proportionale Grössen wirklich zu bestimmen, so kann man die elektromotorische Kraft des Elementes berechnen. Da nun osmotischer Druck und Konzentration bei konstanter Temperatur einander proportional sind, so können wir

[1]) Nernst, diese Zeitschr. 4, 162. 1889.

ohne weiteres $\frac{p_1}{p_2}$ als das Verhältnis der Konzentrationen der Kationen an den zwei Elektroden ansehen. Die Aufgabe reduziert sich also schliesslich auf die Bestimmung der Konzentration der in der Lösung vorhandenen Kationen. Weiter kommt gar nichts in Frage.

Um diese Konzentration im Falle von Elektroden erster Art zu bestimmen, haben wir in den zahlreichen Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen alle notwendigen Daten zur Hand. Man hat nur die Konzentration der Lösung mit ihrer Dissociation zu multiplizieren und gelangt so direkt zu der gesuchten Zahl.

Bei Elektroden zweiter Art liegt die Sache aber anders. Um z. B. die Anzahl Silberionen, welche in einer mit Silberacetat unter Zusatz von Natriumacetat gesättigten Lösung vorhanden sind, zu berechnen, haben wir Nernsts zwei Prinzipien der Löslichkeitsbeeinflussung in Anwendung zu bringen. Diese Prinzipien können in folgender Weise ausgesprochen werden:

1. In einer gesättigten Lösung einer teilweise dissociierten Substanz bleibt unter allen Umständen, auch wenn ein zweiter Stoff zugesetzt wird, die aktive Masse des undissociierten Teiles konstant.

2. Das Produkt der aktiven Massen der Dissociationsprodukte des Stoffes, womit die Lösung gesättigt ist, bleibt auch konstant.

Es ist dieser zweite Satz, welcher für uns von besonderer Wichtigkeit ist, doch soll aus weiter unten anzugebenden Gründen der erste als gleichzeitig gültig betrachtet werden. Diese Hauptsätze sind von Nernst[1]) und sehr ausführlich von Noyes[2]) durch Löslichkeitsversuche experimentell geprüft worden, und haben dabei eine genügende Bestätigung gefunden. Dass die Theorie der Elektroden zweiter Art durch sie ihre vollständige Erklärung findet, soll auf den folgenden Seiten erwiesen werden.

Für den einfachsten Fall, wo beide Salze, — das schwerlösliche und das zugesetzte, — binäre Elektrolyten sind, und ein gemeinsames Ion (wir wollen als solches durchweg das Anion annehmen,) haben, lassen sich die zwei Hauptsätze durch die folgenden Formeln ausdrücken

$$m_0(1-a_0) = m(1-a) \tag{3}$$

$$(m_0 a_0)^2 = ma(ma + xa_1) \tag{4}$$

worin m_0 und a_0 die Löslichkeit und Dissociation des schwerlöslichen Salzes ohne Zusatz, m und a, seine Löslichkeit und Dissociation in

[1]) Diese Zeitschr. 4, 372. 1889.

[2]) Diese Zeitschr. 6, 241. 1890.

Gegenwart von einer Menge x des zugesetzten Salzes, dessen Dissociation gleich a_1 ist, bezeichnen. Es ist dann klar, dass, um die Konzentration des Kations des schwerlöslichen Salzes in Gegenwart eines löslichen Salzes, welches ein gemeinschaftliches Anion hat, zu finden, was nach unserer Auffassung der Elektroden zweiter Art die schliessliche Aufgabe ist, man Gleichung (4) nach ma zu lösen hat, wodurch man erhält

$$ma = \frac{1}{2}\left\{\sqrt{xa_1^2 + 4m_0a_0^2} - xa_1\right\}, \quad (5)$$

eine Formel, von der wir beständigen Gebrauch machen wollen. Es ist hier zu beachten, dass bis jetzt der Depolarisator bezüglich seiner Löslichkeit keine Beschränkung erfahren hat. Gleichung (4) resp. (5) gilt ganz allgemein und unabhängig von der Löslichkeit des Depolarisators, welche sie auch sein möge. Auf den Fall eines äusserst schwerlöslichen Depolarisators haben wir unsere Betrachtung keineswegs zu beschränken. Wie unsere Formeln sich für diesen Grenzfall vereinfachen lassen, und wie sie sich alsdann in völliger Übereinstimmung mit denen Herrn Nernsts befinden, wird eingehend im Verlaufe dieser Untersuchung gezeigt werden.

Im Laufe der Versuche, welche ich zur Prüfung dieser Auffassung angestellt habe, boten sich einige sehr interessante Fragen, die spezielle Untersuchungen nötig machten. Um die Ergebnisse meiner Arbeit möglichst klar mitzuteilen, habe ich den experimentellen Teil derselben in folgenden drei Abteilungen dargestellt:

I. Versuche mit Ketten mit ziemlich löslichen Salzen als Depolarisatoren, namentlich Thalliumchlorür und Silberbromat. Schlüsse daraus und aus Leitfähigkeitsmessungen bezüglich der Dissociation eines schwerlöslichen Salzes in Gegenwart von einem löslichen mit einem gemeinschaftlichen Ion, und bezüglich der Gültigkeit des zweiten Löslichkeitsprinzipes.

II. Versuche mit zwei gegeneinander geschalteten Ketten von dem Kalomel-Typus, sowohl mit ziemlich löslichen als mit sehr schwer löslichen Depolarisatoren.

III. Anwendung der Theorie auf Löslichkeitsbestimmungen von sehr schwer löslichen Salzen.

Es wird zweckmässig sein, kurz zusammenzufassen, was über die Anordnung der Versuche, die verwandten Präparate etc. zu sagen ist, ehe wir zu den Versuchen selbst übergehen, um diese möglichst ohne Abschweifungen betrachten zu können.

Versuchsanordnung.

Für die Messungen der elektromotorischen Kräfte habe ich mich durchweg der wohlbekannten Poggendorffschen Nullmethode, speziell wie sie in Ostwalds Elektrochemie beschrieben ist, bedient. Die Anordnung des Apparates giebt Fig. 1 schematisch wieder. Darin bedeutet:

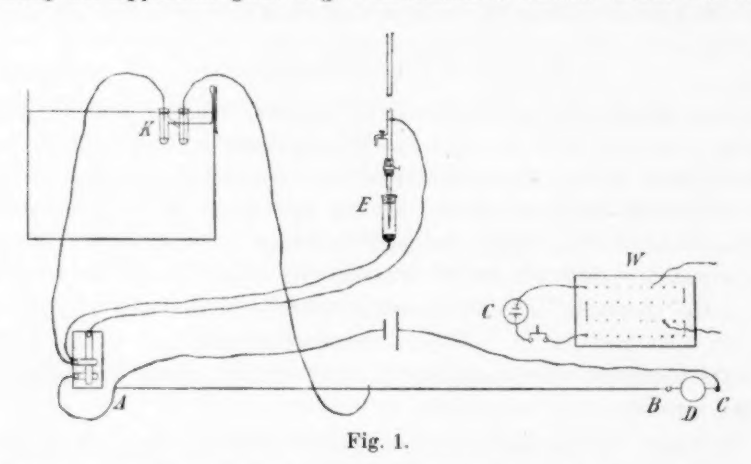


Fig. 1.

AB den Brückendraht 1 m lang, *D* Spule mit 9 m von demselben Drahte, *E* das Elektrometer, *K* die zu untersuchende Kette in einem Ostwaldschen Thermostaten, *C* ein Normal-Clark-Element, und *W* einen Widerstandskasten von 10000 Ohm. Aus einer vorläufigen Berechnung ergab sich, dass die elektromotorischen Kräfte, welche im allgemeinen zu messen waren, 0·2 Volt nicht übersteigen würden. Die Messbrücke ward demgemäss so konstruiert, dass man bis zu dieser elektromotorischen Kraft kompensieren konnte. Zu diesem Zwecke benutzte ich als Brückendraht 1 m sehr feinen (0·1 mm Stärke) „Manganin"-Draht[1]), dessen Widerstand ungefähr 51 Ohm per Meter betrug. An diesen waren weitere, um die Spule *D* gewickelte 9 m desselben Drahtes angesetzt, und das Leclanché-Arbeitselement (1·3 Volt) durch die ganzen 10 m (= 510 Ohm ungefähr) geschlossen. Dabei hat man an der Brücke eine Potentialdifferenz von etwa 0·13 Volt. Genügt dies nicht, so hat man nur zwei Leclanché-Elemente zu verwenden, um elektromotorische Kräfte bis zu 0·26 Volt messen zu können. Es hat sich er-

[1]) Besonders wegen seines hohen Widerstandes und äusserst kleinen Temperatur-Koëffizienten empfiehlt sich dieser Draht. Obwohl er an der Luft etwas rostete, zeigte er doch bei wiederholter Kalibrierung nach Verlauf einiger Monate keine merkliche Änderung seines Widerstandes.

geben, dass ein Leclanché (welches gewöhnlich genügt), durch 510 Ohm geschlossen, Stunden lang sehr konstant blieb. Mit der Zeit nimmt seine elektromotorische Kraft etwas ab, aber da die „Konstante" des Apparates am Ende jeder Messungsreihe sofort mittels eines Normal-Clark-Elementes bestimmt wurde, so schadete dieses geringe Ermatten gar nichts. Nur wenn man zwei Elemente anwendete, variierte die Brückenkonstante innerhalb einer Stunde in merklichem Grade. Die Konstante des Apparats konnte beliebig bestimmt werden, indem man mittels einer Wippe (in der Figur nicht gezeichnet) einen bekannten Bruchteil eines Normal-Clark-Elementes, das durch 10000 Ohm geschlossen war, um Polarisation zu vermeiden, an Stelle der unbekannten elektromotorischen Kraft einschaltete. Wegen des grossen Temperaturkoëffizienten dieses Elementes musste natürlich stets die Temperaturkorrektur in Anwendung gebracht werden. Findet man z. B., dass $\frac{500}{10500} = \frac{1}{21}$ des Clark-Elements bei 18° durch 522·5 mm kompensiert wird, so entspricht 1 mm des Brückendrahtes $\frac{1{\cdot}435}{21 \times 522{\cdot}5} = 1{\cdot}308 \times 10^{-4}$V, mit welcher Konstante sämtliche Brückenablesungen zu multiplizieren sind, um sie in Volts auszudrücken.

Als Messinstrument hat mir ein sehr empfindliches Lippmannsches Elektrometer ausgezeichnete Dienste gethan. Unter den mannigfachen Formen, in denen dieses bequeme Instrument jetzt in Gebrauch ist, ist, wie ich gefunden habe, die in Fig. 2 [1]) gezeichnete die empfindlichste. Die Figur bedarf kaum einer Erklärung; der Hauptunterschied zwischen dieser und den übrigen gewöhnlichen Formen, der seine erheblich grössere Empfindlichkeit bedingt, liegt in der sehr langen und geraden Kapillare. Freilich ist die Herstellung eines Elektrometers, mit welchem man mit Sicherkeit eine Potentialdifferenz von 0·0001 Volt messen kann, eine mühsame, weil man, so sorgfältig man beim Ausziehen und der Reinigung zu Wege gehen mag, dennoch immer erst eine grössere Anzahl Kapillaren fertigstellen muss, ehe man auf eine wirklich geeignete trifft. Um diese nötige Empfindlichkeit zu erreichen, muss die Kapillare äusserst fein sein und insbesondere einen sehr kleinen Winkel besitzen; je mehr cylindrisch sie ist, um so besser. Um dies zu erreichen, muss sie gewöhnlich 8 bis 10 cm lang sein, wobei natürlich die Bewegung des Quecksilbers eine ziemlich langsame ist, und der

[1]) Dieser Holzschnitt ist Prof. Ostwalds vor kurzem erschienenen „Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen" entlehnt. Eine ausführliche Beschreibung der Herstellung des obigen und aller Art von Kapillar-Elektrometern findet sich in eben diesem Buche.

Meniskus nicht genau zu demselben Nullpunkte zurückkehrt. Dies schadet aber nichts, wenn man die unbekannte elektromotorische Kraft genau kompensieren kann. Das Elektrometer dient nur als Elektroskop.

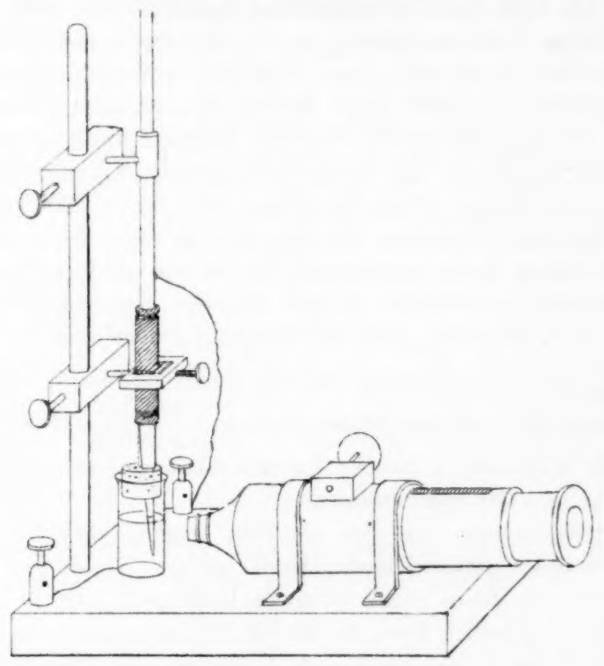


Fig. 2.

Um den Meniskus leicht in das Gesichtsfeld des Mikroskops zu bringen, dient eine Klemmschraube, mittels deren man durch Vermehrung oder Verminderung des Drucks auf den Gummischlauch, welcher die zwei Röhren vereinigt, in dem Rohre eine Änderung des Quecksilberstandes von etwa 1 cm hervorzurufen vermag.

Unter den günstigsten Umständen entspricht ein Ausschlag von 15 bis 18 Skalenteilen einer Potentialdifferenz von 0·001 Volt (Vergrösserung des Mikroskops etwa 50), wonach sich also mit Sicherheit noch 0·0001 Volt messen liesse. Hätte man z. B. eine Potentialdifferenz von etwa 0·13 Volt zwischen den Enden der Brücke, so entspräche eine Bewegung des Kontakts über 1 mm = 0·00013 Volt; in der That bewirkt unter diesen Umständen eine Verschiebung des Kontakts um nur 0·3 bis 0·5 mm vom Punkte der genauen Kompensation einen bedeutenden Ausschlag nach oben oder nach unten, je nach der Richtung der Verschiebung. Die Empfindlichkeit des Elektrometers änderte sich von

einem Tage zum andern in etwas unregelmässiger Weise, was, so weit ich erkennen konnte, nur an Äusserlichkeiten lag.

Sämtliche Messungen wurden bei 25° ausgeführt. Wie schon bei der allgemeinen Darstellung der Theorie der Elektroden zweiter Art betont worden war, handelt es sich in diesem Falle um eine gesättigte Lösung eines schwer löslichen Salzes in Gegenwart eines löslichen. Da im allgemeinen die Löslichkeit in hohem Masse von der Temperatur abhängt, so muss man, um verlässliche und vergleichbare Resultate zu erlangen, erstens vollkommen gesättigte Lösungen haben, und zweitens die Temperatur, bei der sie gesättigt sind, während der Ausführung sämtlicher Messungen konstant erhalten. Zunächst habe ich 25° als Temperatur gewählt, um die schon vorhandenen Daten über die Löslichkeit des Thalliumchlorürs in Gegenwart von verschiedenen Mengen löslicher Chloride in meiner Rechnung benutzen zu können, da ich meine ersten Versuche mit diesen Lösungen ausgeführt habe. Um nachher sämtliche Messungen miteinander vergleichbar zu haben, was bei meinen Versuchen sehr wünschenswert war, habe ich diese Temperatur durchweg beibehalten. Für diesen Zweck wurden die zu untersuchenden Ketten in einen Ostwaldschen Thermostaten gebracht, der bei 25° Wochen lang mit Schwankungen von nur ein Zehntel Grad funktioniert. Die verschiedenen Formen von Elementen, die dabei gebraucht wurden, werden weiter unten an geeigneter Stelle beschrieben werden.

Um die Lösungen zu sättigen, habe ich einen Thermostaten benutzt, der dem von Herrn Noyes[1]) beschriebenen im Prinzip ähnlich ist. Die Rotationsvorrichtung, mittels deren gleichzeitig acht Flaschen von 100 ccm Inhalt rotieren konnten, ward durch einen kleinen Heissluftmotor getrieben, und zwar machten sie etwa dreissig Umdrehungen pro Minute, wobei das Wasser im Bade in genügend starke Bewegung gesetzt wurde, um die Temperatur stundenlang auf zwei bis drei Hundertstel Grad konstant zu erhalten. Handelt es sich z. B. um die Darstellung einer gesättigten Lösung von Thalliumchlorür in einer Lösung von Chlorkalium bei verschiedenen Konzentrationen, namentlich 0·2-, 0·1-, 0·05- und 0·025-normal, wie bei meinen ersten Versuchen, so bereitet man zunächst die vier Chlorkaliumlösungen in vier 100 ccm-Flaschen, indem man aus einer 0·2-Normallösung derselben die übrigen drei durch successive Verdünnung bereitet; ist dies geschehen, setzt man einen Überschuss festen Chlorthalliums hinzu, schliesst die Flaschen zunächst mit

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 606. 1892.

mehrmals ausgekochten Korken und dann mit geschmolzenem Paraffin, wobei der Verschluss absolut wasserdicht ausfällt. Die Flaschen lässt man dann drei bis vier Stunden im Thermostaten bei 25° rotieren, eine Zeit, die vollkommen genügt, um gänzlich gesättigte Lösungen zu erhalten. Nachher wurden sie aus dem Rotationsapparate entfernt und in den gewöhnlichen Ostwaldschen Thermostaten, ebenfalls bei 25°, eingesetzt. Zur Herstellung der zu untersuchenden Ketten pipettiert man nach kräftigem Schütteln der Flaschen, um ganz sicher einen Überschuss von schwerlöslichem Salz (Depolarisator) zu haben, etwas von der Lösung aus und stellt damit sogleich die Elemente her. Nach diesem Verfahren konnte man eine Versuchsreihe mit denselben Lösungen nach einigen Tagen wiederholen, doch habe ich wegen der Möglichkeit einer Änderung der Lösung durch Auflösung des Flaschenglases verdünnte Lösungen, die mehr als zwei Tage gestanden hatten, nicht weiter gebraucht. Gewöhnlich stellte ich die zu untersuchenden Ketten gleich nach der Bereitung der Lösungen her.

Ich musste im Verlaufe meiner Versuche auch einige Leitfähigkeitsbestimmungen machen, und führte sie nach der wohlbekannten Kohlrauschschen Methode aus. Mein Apparat war so eingerichtet, dass mittels Wippen u. s. w. die bereits beschriebene, zu den elektromotorischen Messungen dienende Anordnung innerhalb weniger Minuten in eine solche für Leitfähigkeitsbestimmungen umgewandelt werden konnte.

Auch war es nötig, einige Löslichkeitsbestimmungen zu machen. Zu diesem Zwecke bediente ich mich des schon beschriebenen Rotationsthermostaten: es wurden stets Doppelbestimmungen ausgeführt, und zwar so, dass die eine Lösung vor der Rotation bei etwa 40° übersättigt war, die zweite aber nicht. Unter diesen Umständen erreichen beide Lösungen von entgegengesetzten Seiten her das Sättigungsgleichgewicht für 25°, wobei der Mittelwert der Wahrheit sehr nahe kommen muss. Nach vierstündigem Rotieren, das für die untersuchten Salze genügte, wurden die Flaschen senkrecht in den Thermostaten gestellt, und als sich nach einigen Stunden das überschüssige Salz am Boden abgesetzt hatte, pipettierte ich 50 ccm der klaren Lösung für die Analyse aus. Die übersättigte Lösung ergab natürlich immer einen etwas höheren Gehalt, trotzdem stimmten die beiden Analysen bis auf wenige Zehntel Prozent, also recht gut überein.

Präparate, Elektroden u. s. w.

Was die Präparate anlangt, so waren sie entweder von Kahlbaum bezogen und zwei oder dreimal umkrystallisiert, oder von mir selbst

dargestellt. Von den letzteren wurden sämtliche schwerlöslichen Salze — die Depolarisatoren — besonders sorgfältig gewonnen. Das Thalliumsulfat ward aus metallischem Thallium dargestellt[1]) und dreimal umkrystallisiert. Aus diesem Salze erhielt ich Chlorthallium und Bromthallium durch Fällung mit reiner Salzsäure resp. Bromkalium. Das Bleisulfat wurde durch Fällung von Bleinitrat mittels Schwefelsäure gewonnen. Von den Quecksilbersalzen wurden Quecksilberchlorür und Quecksilberbromür durch Fällung einer Merkuronitratlösung, die durch Behandlung von chemischreinem Quecksilber mit Salpetersäure in der Kälte erhalten war, durch Salzsäure (auch Chlorkalium) resp. Bromkalium dargestellt. Die Präparate von Quecksilberoxydulsulfat wurden durch Fällung von Merkuronitrat mit Schwefelsäure einerseits, durch Fällung mit Kaliumsulfat andererseits dargestellt; ein drittes wurde käuflich erworben.

Sämtliche Silbersalze wurden von mir selbst aus reinem metallischen Silber, das aus der Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a/M. bezogen war, dargestellt. Das Nitrat ward viermal umkrystallisiert, das Sulfat dreimal. Silberbromat ward aus dem Sulfat durch Fällung mit reinem Kaliumbromat erhalten und dreimal umkrystallisiert. Chlor-, Brom- und Jodsilber wurden elektrolytisch (siehe S. 630) dargestellt.

Bromzink stellte ich durch direkte Einwirkung von Brom auf metallisches Zink und Verdampfung des überschüssigen Broms dar.

Das Auswaschen des schwerlöslichen Niederschlags verlangt äusserste Sorgfalt, weil eine ganz minimale Menge von löslichem Salze, das von ihm unter Umständen sehr fest gehalten wird, einen sehr beträchtlichen Einfluss auf die Grösse der elektromotorischen Kraft ausüben könnte. Es empfiehlt sich, solche Niederschläge, wie Quecksilberchlorür, Bleisulfat, Thalliumbromür u. s. w. nicht vollständig zu trocknen; wenn sie ein wenig feucht erhalten werden, geht die Sättigung der Lösungen viel schneller vor sich.

Die Gehalte sämtlicher Lösungen sind in Grammäquivalenten ausgedrückt. Was die Darstellung der Lösungen betrifft, so wurden sie stets so weit als möglich genau mittels Abwägen des Salzes 0·2-normal hergestellt. Wenn Abwägen nicht möglich war, wurden sie zunächst annähernd genau dargestellt, analysiert und dann durch Verdünnung genau auf 0·2-normal gebracht. Also z. B. bei Chlorzink, Bromzink und Chlorkadmium, die sich nicht wohl auswägen lassen, wurden die an-

[1]) **Graham-Otto**, Chemie 1254.

nähernden Lösungen mittels Silbernitrat titriert und dieselben nachträglich durch Verdünnung auf 0·2-normal gebracht. Bei Zink- und Kadmiumnitrat wurde das Zink resp. Kadmium gewichtsanalytisch bestimmt.

Ebenso oder noch wichtiger als die Reinheit der Präparate war die Reinheit und die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden. Wie schon erwähnt, wurden alle untersuchten Ketten so hergestellt, dass der elektrolytische Lösungsdruck, der allein von den Elektroden bedingt wird, aus dem Ausdrucke für die elektromotorische Kraft wegfällt. Damit dies der Fall sei, müssen beide Elektroden nicht nur von demselben Metall sein, sondern man muss dafür sorgen, dass ihre Oberflächen vollkommen gleichartig seien. Es empfiehlt sich demgemäss, wenn möglich, die Metalle als flüssige Amalgame zu verwenden. Ich habe dies durchweg mit ausgezeichnetem Erfolge gethan. Die beobachteten elektromotorischen Kräfte waren in den meisten Fällen sehr konstant, und wiederholte Reihen von Messungen mit neu dargestellten Ketten stimmten vorzüglich miteinander.

Obwohl der elektrolytische Lösungsdruck der Amalgame von dem der Metalle selbst etwas verschieden ist und sich mit der Konzentration der Amalgame ändert, so kommt dies doch für uns gar nicht in Betracht, wofern man Sorge trägt, dass die Konzentration beider Amalgamelektroden eine gleiche ist. So lange dieser Bedingung genügt wird, hängt die elektromotorische Kraft von dem Gehalt des Amalgams gar nicht ab, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe. Man braucht sich demgemäss um diesen gar nicht zu kümmern.

Am bequemsten stellt man die Amalgame in der folgenden Weise dar. Man füllt einen kleinen Porzellantiegel, der in einem grösseren Tiegel eingesetzt ist, mit reinem Quecksilber. Den grösseren Tiegel füllt man dann bis etwas über den Rand des kleineren hinaus mit einer Lösung eines Salzes des betreffenden Metalls und leitet einen Strom in der Weise hindurch, dass man das Quecksilber als Kathode, einen Platindraht als Anode dienen lässt. Die Verbindung mit dem Quecksilber wird am besten durch einen in ein enges Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht hergestellt. Die Anode soll am Boden des Tiegels ruhen, um die Verunreinigung des Quecksilbers durch hineinfallende Elektrolyseprodukte, z. B. von PbO_2 bei Elektrolyse von Bleinitrat zu vermeiden. Nach der Elektrolyse nimmt man den kleinen Tiegel heraus, wäscht das Amalgam gründlich mit destilliertem Wasser aus, um es so ohne wei-



Fig. 3.

teres verwendbar zu erhalten. Für die Füllung der kleinen Elemente kann man das Amalgam sehr bequem mit kleinen, fein ausgezogenen, zwei Kubikcentimeterpipetten herausnehmen. Diese Darstellungsmethode des Amalgams hat vor der der direkten Auflösung des Metalls den grossen Vorteil, dass man nur auf die Reinheit des elektrolysierten Salzes zu achten hat, was im allgemeinen viel leichter fällt als die Darstellung des reinen Metalls selbst. Zur Gewinnung der Thallium- und Zinkamalgame elektrolysierte ich die betreffenden Sulfatlösungen; bei Blei das Nitrat; bei Kadmium das Chlorid.

Bei Silber lässt sich Amalgam nicht verwenden, weil sein elektrolytischer Lösungsdruck kleiner ist als der des Quecksilbers. Anfangs hatte ich viele Schwierigkeiten, konstante und übereinstimmende Werte für dieses Metall zu erlangen. Als Elektroden brauchte ich Silberdraht von 1 mm Stärke, der aus der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt bezogen war. Elektroden, die mit feinstem Schmirgelpapier poliert und nachher mit feiner Leinwand und destilliertem Wasser gereinigt waren, waren überhaupt nicht zu verwenden. Es ergaben so behandelte Elektroden, wenn sie in ein und dieselbe Silbernitratlösung eintauchten, eine Potentialdifferenz von einigen tausendstel Volt. Diese Potentialdifferenz ist auf Verschiedenheiten in der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden zurückzuführen. Nach vielen vergeblichen Versuchen bekam ich aber gleichwohl ausgezeichnete Resultate mit Elektroden, die in folgender Weise hergestellt waren. Die Elektroden waren etwa 4 cm lang abgeschnitten; die obere Hälfte mit einem Überzuge von Asphaltlack bedeckt, der an der Luft, insbesondere bei geringem Erwärmen, schnell trocknet, und mit einem in Paraffin ausgekochten kleinen Korke und Klemmschraube, wie aus Fig. 4 ersichtlich wird, versehen. Nachdem der blanke Teil der Elektroden sorgfältig mit feinem Schmiergelpapier poliert war, wurden sechs oder mehr derselben durch die Klemmschraube zu einem Bündel vereinigt. Dieses ward alsdann als Kathode bei der Elektrolyse einer Lösung von Cyansilber in Cyankalium verwendet, wobei sich auf allen Elektroden ein sehr schöner und regelmässiger Silberüberzug bildet. Man verwendet einen ziemlich schwachen Strom dazu, um die Ausscheidung möglichst fest und gleichmässig zu erhalten. Das Silber scheidet sich gelblichweiss aus. Sobald der Silberüberzug genügend stark war, wurden die Elektroden mit destilliertem Wasser gewaschen, wobei jede Berührung des Silbers mit den Fingern u. s. w. zu vermeiden ist. Nach die-



Fig. 4.

sem Verfahren bereitete Elektroden erwiesen sich als völlig äquivalent; in ein und derselben Lösung differieren sie kaum um 0·0001—0·0002 V. voneinander. Wenn die Elektroden nicht in Gebrauch sind, empfiehlt es sich, sie zusammenzubinden und in einer verdünnten Silbernitratlösung stehen zu lassen, um etwaige entstandene Potentialdifferenzen sich ausgleichen zu lassen.

Dies das Allgemeine über meine Versuche, die Besonderheiten jedes einzelnen derselben werden weiter unten Erwähnung finden.

I.

Versuche mit Chlorthallium als Depolarisator.

Um die Allgemeingültigkeit der dargestellten Theorie der Elektroden zweiter Art nachzuweisen, war es nötig, Versuche mit Depolarisatoren von möglichst verschiedener Löslichkeit auszuführen. In dieser Abteilung der Arbeit wollen wir den allgemeinsten und kompliziertesten Fall untersuchen, nämlich dass der Depolarisator ziemlich löslich ist. Es ist gerade dieser Fall, der überhaupt noch nicht untersucht worden ist, und der für unsere Zwecke von besonderer Wichtigkeit ist. Die Anzahl der schwerlöslichen Salze, die für meine Zwecke geeignet waren, ist nicht sehr gross. Von den brauchbaren war Chlorthallium bei weitem das geeignetste, weil:

1. Thallium ein einwertiges Metall ist, und das entsprechende Lösungsgleichgewicht zwischen dem Chlorthallium und dem zugesetzten löslichen Chloride ein verhältnismässig einfaches ist;

2. die Wanderungsgeschwindigkeit des Thalliums fast gleich der des Kaliums und Chlors ist, was für uns von äusserster Wichtigkeit ist;

3. sehr genaue Bestimmungen der Löslichkeit des Chlorthalliums in Gegenwart von löslichen Chloriden schon ausgeführt worden sind, die uns für unsere Rechnung Daten von besonderer Wichtigkeit liefern.

Um diese Daten unmittelbar verwenden zu können, habe ich Lösungen von genau demselben Gehalte gebraucht, wie Herr Noyes[1]) in seinen Löslichkeitsversuchen, nämlich 0·2-, 0·1-, 0·05- und 0·025-normal.

Die erste Versuchsreihe wurde an Ketten von folgendem Typus ausgeführt.

Tl Amalgam	Gesättigte Lösung $TlCl$ in $x\,KNO_3$	Gesättigte Lösung $TlCl$ in $x\,KCl$	Tl Amalgam	I.

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 603. 1892.

Die elektromotorische Kraft der nach diesem Schema gebildeten Ketten ist offenbar nach der Formel (siehe S. 587)

$$E = 0{\cdot}860\, Tln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}\,\text{Volt} \tag{6}$$

zu berechnen, in der p_1 und p_2 den partiellen osmotischen Druck (oder Konzentration, siehe S. 588) der *Tl*-Ionen in der Kaliumnitrat- resp. Kaliumchloridlösung bedeuten.

Dass die Potentialdifferenz, welche an der Berührungsstelle der zwei Lösungen entsteht, nur einen sehr kleinen Wert erreichen kann, war von vornherein vorauszusehen, zunächst weil die Wanderungsgeschwindigkeiten sämtlicher vorhandenen Ionen fast gleich sind (die der NO_3-Ionen ist etwas kleiner) und ferner die Gesamtkonzentration beider Lösungen nicht sehr voneinander verschieden ist. Wir haben demgemäss eine Kette, in der die elektromotorische Kraft praktisch nur von der Konzentration des Kations an den beiden Elektroden bedingt ist. Um die elektromotorische Kraft für einen gegebenen Fall zu berechnen, haben wir nur diese Konzentration zu bestimmen. Theoretisch lässt sich dies leicht thun. Die in dem mit Thalliumchorür gesättigten Kaliumnitrat vorhandene Anzahl *Tl*-Ionen kann von der in einer damit gesättigten wässerigen Lösung vorhandenen nur sehr wenig verschieden sein. Obwohl, wie Herr Noyes[1]) schon bewiesen hat, die Löslichkeit des Thalliumchlorürs in Kaliumnitrat etwas zunimmt, ist dies doch auf Bildung von undissociiertem Thalliumnitrat und Chlorkalium zurückzuführen. Da alle vier vorhandenen Salze normal dissociiert sind, muss die Ionenkonzentration des Thalliums praktisch dieselbe bleiben wie in einer wässerigen Lösung.

Dass diese Behauptung mit der Erfahrung übereinstimmt, sieht man deutlich in Tabelle 1, die einige Leitfähigkeitsbestimmungen, die ich, um die obige Annahme zu prüfen, mit diesen Lösungen ausgeführt habe, enthält.

Tabelle 1.

Leitfähigkeit von $TlCl$- und KNO_3-Lösungen (25°).

Zugesetztes KNO_3	Leitfähigkeit der gesättigten Lösung $TlCl$ (0.0161-normal)	Leitfähigkeit KNO_3 in Wasser allein	Summa beider	Leitfähigkeit von KNO_3 gesättigt mit $TlCl$
0·1	2·045	11·171	13·22	13·23
0·05	—	5·879	7·924	7·921
0·025	—	3·047	5·092	5·095

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 264. 1890.

Man sieht, dass thatsächlich die beobachtete Leitfähigkeit für das Gemisch der beiden Salze mit der Summe aus den Leitfähigkeiten jedes einzelnen derselben fast identisch ist, ein genügender Beweis, dass der dissociierte Teil beider Salze derselbe bleibt, wie der jedes einzeln für sich gelösten.

Wir sind daher berechtigt, die Konzentration der *Tl*-Ionen in der Kaliumnitratlösung gleich $m_0 a_0$ zu setzen, wo m_0 und a_0 die Löslichkeit resp. Dissociation des Thalliumchlorürs in reinem Wasser ist. Dies gilt unabhängig von der Konzentration x des Nitrats, so dass der Zähler des Bruches $\frac{p_1}{p_2}$ konstant bleibt.

Andererseits wird die Anzahl *Tl*-Ionen in den Chlorkaliumlösungen durch die schon besprochenen Löslichkeitsprinzipe bestimmt, und ist nach der Formel

$$p = ma = \frac{1}{2}\left\{\sqrt{\overline{xa_1}^2 + 4\overline{m_0 a_0}^2} - xa_1\right\}$$

zu berechnen.

Es ist danach zu erwarten, dass mit abnehmender Konzentration des zugesetzten Chlorkaliums die elektromotorische Kraft abnehmen wird, weil nach obiger Formel die Löslichkeit des Chlorthalliums zunimmt, wodurch das Verhältnis $\frac{p_1}{p_2}$ immer kleiner und kleiner wird.

Überdies muss, da $p_1 > p_2$ ist, die Elektrode in den Nitratlösungen positiv sein.

Wir können weiter schliessen, dass Ersatz des Chlorkaliums durch Chlornatrium keine beträchtliche Änderung der elektromotorischen Kraft verursachen wird, weil aus den erwähnten Löslichkeitsversuchen hervorgeht, dass sämtliche einwertige lösliche Chloride die Löslichkeit des Thalliumchlorürs fast gleich sehr vermindern. Dass diese Schlüsse in völligem Einklange mit der Erfahrung stehen, werden wir sogleich sehen. Ehe wir aber zu den experimentellen Resultaten übergehen, mögen hier einige Worte über die Versuchsanordnung und die Genauigkeit der Messungen Platz finden.

Die Zellen, die sich nach längerem Ausprobieren meinerseits als die für diese Versuche geeignetsten herausgestellt haben, sind die in Figur 5 wiedergegebenen. Zunächst wurde das *Tl*-Amalgam mittels einer kleinen Pipette in die Röhren a, a' gebracht, in deren unterem Teile je ein Stück Platindraht eingeschmolzen war. In den engen Schenkel b, b' wurden einige Tropfen Quecksilber gegossen, um die metallische Verbindung mit den Drähten x, x und den Elektroden zu ermög-

lichen. Die Röhren *a* und *c* wurden dann mit der bereits gesättigten $TlCl$- — KNO_3-Lösung, *a'* und *c'* mit der $TlCl$- — KCl-Lösung gefüllt, und das Ganze, in einem Drahtgestell fixiert, bis zu einigen Millimetern vom Rande der Röhren sofort in den Thermostaten eingesetzt. Der obere Teil und Rand der Röhrchen wurde mit Vaselin bestrichen, um besserer Isolation sicher zu sein. Die Verbindung zwischen den Lösungen ward mittels kleiner Heber hergestellt.

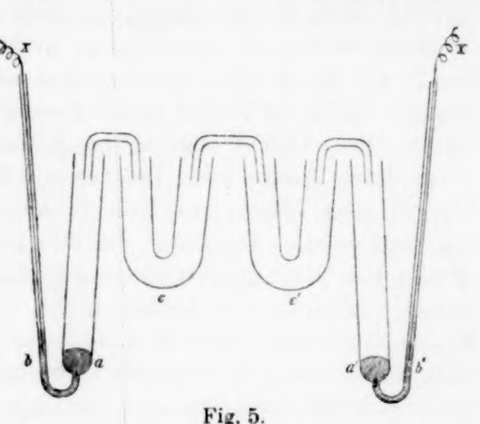


Fig. 5.

Mittels dieser Vorrichtung wurde die Diffusion zwischen den Elektrolyten auf ein Minimum beschränkt, da der mittlere Heber stets herausgenommen wurde, solange keine Messungen vorgenommen wurden. Bei der Ausführung meiner Versuche war die Einrichtung getroffen, dass das Drahtgestell vier von den Röhren *a* nebeneinander trug, wobei man durch verschiedene Stellung der Heber vier verschiedene Ketten herstellen konnte. Die Zahlen, die sich in den folgenden Tabellen finden, sind durchgängig Mittelwerte aus vier solchen Bestimmungen. Die elektromotorischen Kräfte dieser und ihnen ähnlicher Ketten ergaben sehr konstante Werte, und zwar erreichten sie diesen Wert entweder sogleich, oder in längstens zehn Minuten nach der Zusammenstellung des Elementes. Gaben die Elemente während drei bis vier Stunden konstante Werte (bis zu etwa 0·0001—0·0005 Volts), so nahm ich die Mittel der beobachteten Werte, die alle zehn bis fünfzehn Minuten erhalten wurden, als die wahrscheinlichsten. Sorgt man dafür, dass keine Konzentrationsänderung in den Lösungen durch Verdampfung stattfindet, so bleibt die elektromotorische Kraft noch lange konstant; so zwar, dass ich nach vierundzwanzig Stunden Ketten gemessen habe, deren elektromotorische Kraft um nur 0·0003 Volt gewechselt hatte. Im allgemeinen aber nimmt die elektromotorische Kraft mit der Zeit etwas ab. Erschütterungen hatten nur wenig Einfluss auf sie.

Noch ein Punkt muss hier besprochen werden. Nachdem meine Versuche mit Thallium abgeschlossen waren, machte mich Herr v. Stackelberg, der zur gleichen Zeit mit der Untersuchung der Wanderungsgeschwindigkeit dieses Metalls beschäftigt war, aufmerksam darauf, dass

Thallium Wasser in der Kälte zersetzt. Natürlich wäre dies für meine Versuche äussert bedrohlich gewesen, und so stellte ich sofort Versuche an, um mich zu überzeugen, ob diese Nebenreaktion eine merkliche Wirkung auf die elektromotorische Kraft meiner Elemente ausübe oder nicht. Ich konnte nicht glauben, dass dies der Fall sei, weil, wie schon erwähnt wurde, die Ketten immer äusserst konstant und übereinstimmend waren. Dass aber Wasserzersetzung thatsächlich stattfindet, lässt sich leicht durch Zusatz eines Tröpfchens Alkaliindikator z. B. Phenolphtaleïn zu einer Lösung, die mit *Tl*-Amalgam in Berührung gestanden hat, nachweisen. Dass aber die Zersetzung äusserst klein ist (es entwickelt sich keine Spur Wasserstoff), oder dass das gebildete Thalliumhydrat undissociiert in Lösung bleibt, also sich in beiden Fällen die Konzentration der *Tl*-Ionen nicht beträchtlich ändert, davon habe ich mich durch besondere Versuche überzeugt. Zu einer mit Chlorthallium gesättigten Chlorkaliumlösung setzte ich reichlich Thalliumamalgam hinzu und schüttelte bei 25° während mehrerer Stunden häufig um. Ketten, die mit dieser Lösung hergestellt wurden, ergaben bis auf 0·0002 bis 0·0003 Volt genau dieselbe elektromotorische Kraft, wie die mit der ungeschüttelten Lösung. Die Konzentration der *Tl*-Ionen konnte sich demgemäss nicht beträchtlich geändert haben.

Andererseits waren Ketten, in denen das Chlorthallium in Kaliumnitrat durch Thalliumnitrat ersetzt war, äusserst unkonstant und für Erschütterungen sehr empfindlich. Diese Lösung zeigte nach Berührung mit Thalliumamalgam eine schwache alkalische Reaktion. In diesem Falle ist zu beachten, dass leicht Bildung von *Tl*-Ionen vor sich gehen kann, weil die Lösung eine ungesättigte ist, während im ersten Falle die Lösung von vornherein mit *Tl*-Ionen gesättigt ist, wodurch $Tl \times Cl =$ konstant bleiben muss. Eine Vermehrung der *Tl*-Ionen kann nur bei gleichzeitiger Verminderung der *Cl*-Ionen stattfinden. Es mag auf diesen Umstand der sehr konstante Wert, den ich sowohl bei diesem ersten wie bei den später zu besprechenden Versuchen stets beobachtete, zurückzuführen sein.

Betrachten wir nun die experimentellen Resultate. In Tabelle 2 finden sich die beobachteten elektromotorischen Kräfte von Ketten nach dem Schema I, daneben die entsprechenden Konzentrationen.

In Tabelle 3 befinden sich die Ergebnisse einer zweiten Reihe von Messungen, die genau wie die oberen ausgeführt wurden, nur war das Chlorkalium und Kaliumnitrat durch das entsprechende Natriumsalz ersetzt.

Tabelle 2.

Elektromotorische Kraft von Ketten nach Schema I.
Depolarisator $TlCl$. Elektrolyten KNO_3 und KCl.

Konzentration des KNO_3 resp. KCl	Beobachtete E. in Volts	Mittelwert
0·2	0·0591 0·0588	0·0590
0·1	0·0443 0·0442 0·0442	0·0442
0·05	0·0302 0·0300	0·0301
0·025	0·0179 0·0175	0·0177

Tabelle 3.

Elektromotorische Kraft von Ketten nach Schema I.
Depolarisator $TlCl$. Elektrolyten $NaNO_3$ und $NaCl$.

Konzentration des $NaNO_3$ resp. $NaCl$	Beobachtete E. in Volts	Mittelwert
0·2	0·0586 0·0589	0·0588
0·1	0·0439 0·0437	0·0438
0·05	0·0298 0·0298	0·0298
0·025	0·0181 0·0180	0·0181

In allen diesen Ketten fliesst der Strom in den Elektrolyten von dem Chloride zum Nitrat hin, wie dies vorhergesehen war. Beide Versuchsreihen zeigen die erwartete Verminderung der elektromotorischen Kraft mit zunehmender Verdünnung sehr deutlich, und die Übereinstimmung zwischen den mit Chlorkalium und Chlornatrium als zugesetzten Salzen erhaltenen Zahlen lässt nichts zu wünschen übrig. Zwar legt diese fast genaue Übereinstimmung den Schluss nahe, dass die elektromotorische Kraft der Flüssigkeitskette zwischen den Lösungen in beiden Fällen entweder gleich sein muss, oder dass er die Grenzen der Versuchsfehler nicht übersteigt, also gegenüber der gesamten elektromotorischen Kraft zu vernachlässigen ist. Theoretisch handelte es sich hier um eine sehr komplizierte Flüssigkeitskette, welche unter der Voraussetzung vollständiger Dissociation sämtlicher vorhandenen

Salze unter Plancks allgemeine Formel für Flüssigkeitsketten zwischen beliebig gemischten binären Elektrolyten fällt. Da von vollständiger Dissociation überhaupt hier nicht die Rede sein kann, so ist die Anwendbarkeit seiner Formel auf den obigen Fall etwas zweifelhaft, in der That ist sie noch nicht für einen so komplizierten Fall geprüft worden.

Andererseits darf man nicht annehmen, dass dieses Korrektionsglied genau gleich der elektromotorischen Kraft der Diffusionskette zwischen den Kaliumnitrat-Chlorkalium-, oder Natriumnitrat-Chlornatrium-Lösungen allein ist. Diese lässt sich aus der bekannten Formel

$$\pi = 0{\cdot}860\, Tln \frac{v_2 + u_1}{v_1 + u_2} 10^{-4} \text{ Volt} \qquad (7)$$

leicht berechnen, worin sich $u_1\, v_1$ und $u_2\, v_2$ auf die Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen und Kationen in den zwei Lösungen beziehen. So berechnet sie sich[1]) im Falle des Kaliumsalzes zu 0·0009 Volt, im Falle des Natriumsalzes zu 0·0011 Volt, und zwar in dem Sinne, dass sie der eigentlichen elektromotorischen Kraft der Kette entgegenwirkt. Leider lässt sich die Potentialdifferenz zwischen den betreffenden Lösungen experimentell nicht direkt bestimmen. Dass sie aber 0·001 Volt überhaupt nicht übersteigen kann, ist nach obiger Rechnung ziemlich sicher; dass sie hinter diesem Werte zurückbleibt, halte ich (siehe noch S. 608) für wahrscheinlich. Ehe ich an den beobachteten Werten eine zweifelhafte Korrektur vornehme, lasse ich sie für die folgenden Rechnungen lieber als annähernd genau gelten. Dass sie sich etwas höher herausstellen können, ist nicht ausgeschlossen, doch glaube ich, dass sie der Wahrheit sehr nahe kommen. Der Mittelwert aus beiden Versuchsreihen aus Tabelle 2 und 3 ist den weiteren Vergleichen und Rechnungen zu Grunde gelegt.

Vergleich zwischen Beobachtung und Berechnung.

Gehen wir jetzt zu dem quantitativen Vergleiche der beobachteten mit den theoretischen Werten über. Zu Grunde lege ich diesen und

---

[1]) In dieser und den noch weiter unten zu besprechenden Rechnungen habe ich als Werte für die Wanderungsgeschwindigkeiten die nachstehenden benutzt, die von Ostwald (Elektrochemie S. 675) für 25° als die wahrscheinlichsten bezeichnet worden sind:

Ag	*K*	*Na*	*Cl*	NO_3	*Tl*
59·1	70·6	49·2	70·2	65·1	70

Als wahrscheinlichsten Wert für Thallium habe ich 70 auf Grund der fast genau gleichen Leitungsvermögen des Thalliumnitrats und Kaliumnitrats gesetzt. Vergl. Noyes, diese Zeitschr. **6**, 247 und Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 1, 737.

späteren Rechnungen in folgender Tabelle die von Herrn Noyes[1]) bestimmte Löslichkeit des Thalliumchlorürs in Chlorkalium und Chlornatrium. In der letzten Spalte derselben Tabelle finden sich die entsprechenden Dissociationswerte (a_0 und a) nach Noyes Rechnung.

Tabelle 4.

Löslichkeit des *TlCl* in Gegenwart von *KCl* und *NaCl* (25°).

Konzentration des zugesetzten Salzes	Löslichkeit des *TlCl* in *KCl*	Löslichkeit des *TlCl* in *NaCl*	Mittelwert (m und m_0)	Entsprechende Dissociation (a_0 und a)
Keins			0·01612	93·8
0·2	0·00265	0·00271	0·00268	65·2
0·1	0·00399	0·00395	0·00397	74·8
0·05	0·00593	0·00592	0·00593	84·3
0·025	0·00872	0·00869	0·00871	90·5[2])

Die Berechnung der Kationkonzentration in der Nitratlösung, also $p_1 = m_0 a_0$ (S. 600) bietet keine Schwierigkeiten dar, weil m_0 und a_0 ohne weiteres bekannt sind. Für die Berechnung des Nenners (p_2) giebt es zwei Möglichkeiten. Ist m, wie in diesem Falle, experimentell bestimmt worden, dann kann man p_2 direkt gleich ma berechnen, wenn a in irgend einer Weise bekannt ist. Ist m nicht bekannt, was im allgemeinen der Fall ist, so muss p_2 aus der Gleichung

$$p = \frac{1}{2}\left\{\sqrt{\overline{x a_1}^2 + 4\overline{m_0 a_0}^2} - x a_1\right\}$$

berechnet werden. In beiden Fällen sind die Dissociationswerte a_1 oder a_0 und a_1 als bekannt vorausgesetzt. Diese drei Grössen sind aber nur durch die zwei Gleichungen (3) und (4) der Löslichkeitsbeeinflussung verbunden, also allein aus diesen Gleichungen im allgemeinen nicht zu berechnen. Macht man aber die Annahme, dass im obigen Falle Chlorthallium und Chlorkalium, resp. Chlornatrium gleiche Dissociationskonstanten besitzen, so lässt sich leicht nachweisen[3]), dass $a = a_1$ sein muss, wonach man beide aus den zwei Hauptsätzen leicht berechnen kann. Diese Annahme hat Herr Noyes gemacht und berechnet danach die in der letzten Spalte Tabelle 4 gegebenen Werte von a_0 und a. Wir wollen nun sehen, wie die unter dieser Annahme berechneten Werte von a_0 und a und die aus den experimentell bekannten Löslichkeiten m_0 und m_1 berechneten elektromotorischen Kräfte mit den beobachteten übereinstimmen. Die Rechnung wird nach der Formel

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 609.

[2]) Graphisch interpoliert.

[3]) Vergl. Noyes, diese Zeitschr. **9**, 610.

$$E = 0{\cdot}0256\, ln \frac{m_0\, a_0}{m\, a} \text{ Volt} \tag{8}$$

ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5.

Vergleich der beobachteten und berechneten elektrom. Kraft.

Konzentration des zugesetzten Salzes	Beobachtete elektrom. Kraft Mittel aus Tabelle 2 und 3	Berechnete elektrom. Kraft	Differenz
0·2	0·0589	0·0553	0·0036
0·1	0·0440	0·0417	0·0023
0·05	0·0299	0·0284	0·0015
0·025	0·0179	0·0167	0·0012

Angesichts der ausserordentlichen Konstanz der Elemente und der untereinander übereinstimmenden Einzelbeobachtungen ist die Übereinstimmung nicht befriedigend. Ferner ist zu beachten, dass die berechneten Werte zu klein sind, also nicht aus Vernachlässigung der möglichen Korrektur wegen der Flüssigkeitsketten erklärbar sind. Dass die beobachteten Werte mit Fehlern bis zu 0·003 Volt behaftet waren, kann ich nicht glauben. Ein Blick auf die letzte Spalte lehrt überdies, dass die Abweichungen alle dasselbe Zeichen haben, und dass sie mit abnehmender Konzentration des löslichen Salzes abnehmen. Betrachten wir nun nochmals die Formel (8). Von den Grössen, die darin eintreten, sind die Werte von m_0 und m unzweifelhaft bis auf einige Zehntel Prozent bekannt. Von den anderen Grössen bleibt a_0 in allen vier Fällen konstant. Drückt also diese Formel die elektromotorische Kraft der untersuchten Ketten richtig aus, so ist die Ursache für die oben gefundenen systematischen Abweichungen wahrscheinlich in dem Werte von a zu suchen. Entweder muss die Annahme, nach der a berechnet war, nämlich, dass die Dissociationskonstanten von Thalliumchlorür und Chlorkalium gleich seien, unrichtig sein, oder es kann das Löslichkeitsprinzip nicht streng gelten.

Es ist hier auf die Resultate, die Herr Noyes nach der obigen Annahme erlangt hat, aufmerksam zu machen, nämlich, dass die Dissociationen von solchen Salzen, wie Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorthallium u. s. w. viel kleiner sind, als die aus der Leitfähigkeit berechneten, und die Abweichungen auch hier um so grösser waren, je grösser die Konzentration war. Da aber seine Werte zu einer recht guten „Konstanten“ führten, was die Leitfähigkeits-Werte sämtlicher stark dissociierten Salze, Basen u. s. w. bekanntlich überhaupt nicht thun,

so ist er zu dem Schlusse gelangt, dass die aus Löslichkeitsversuchen berechneten Dissociationswerte die wirklichen sind.

Gegen diese Schlussfolgerung hat sich Herr Arrhenius[1]) in einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit gewandt, in der er die Löslichkeits-Methode als ganz ungeeignet zur Bestimmung des Dissociationsgrades zu beweisen versucht. In dieser Arbeit ist experimentell bewiesen, dass die obige Voraussetzung gleicher Dissociationskonstanten der löslichen und schwer löslichen Salze zu ganz verschiedenen Werten von a_0 führt, je nach der Natur des hinzugesetzten Salzes. Daraus schloss er, dass das zweite Löslichkeitsprinzip nicht streng gültig ist. Obgleich Herr Noyes[2]) später darauf hingewiesen hat, dass die Voraussetzung gleicher Dissociationskonstanten bezüglich dieser Salze ohne Zweifel unzulässig ist, so bleibt dennoch diese Frage zur Zeit eine offene, die weiterer Untersuchungen dringend bedürftig ist. Die Möglichkeit, die meine Versuche bieten, in dieser Frage näher zu entscheiden, gewährt ihnen ein ganz besonderes Interesse. Sehen wir jetzt, zu welchen Schlüssen die in Tabelle 5 beobachteten Werte von E führen.

Zunächst habe ich folgende Rechnung ausgeführt. Nehmen wir die experimentell gefundenen Werte von E, m_0 und m in Formel (8) als richtig an, und berechnen wir, ohne irgend eine Annahme bezüglich der Werte von a_0 und a zu machen, das Verhältnis $\frac{a}{a_0}$ nach der Formel

$$\frac{a}{a_0} = \frac{m_0}{m} \cdot \frac{1}{\varepsilon^{\frac{E}{0.0256}}} = k, \qquad (9)$$

worin selbstverständlich ε die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Es ist nach dem ersten Löslichkeitsprinzip das aktive Mass des undissociierten Teils des Thalliumchlorürs immer konstant, unabhängig von der zugesetzten Menge Chlorkalium, resp. Chlornatrium. Die Gültigkeit dieses Gesetzes ist niemals in Frage gestellt worden, und man hat die allerbesten Gründe, zu glauben, dass es streng gültig ist, weil das in Frage kommende Gleichgewicht zwischen dem festen Chlorthallium und den Chlorthallium-Molekeln besteht. Dieser Satz wird durch die bereits gegebene Gleichung

$$m_0(1 - a_0) = m(1 - a)$$

ausgedrückt. Substituiert man in dieser Gleichung $a = ka_0$ und löst sie in Bezug auf a_0, so bekommt man

$$a_0 = \frac{m_0 - m}{m_0 - km}. \qquad (10)$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 391. 1893. [2]) Ibid. **12**, 162. 1893.

Diese Formel giebt uns eine neue Methode, um a_0 zu berechnen; es wird darin die Gültigkeit des ersten Löslichkeitsprinzips allein vorausgesetzt, alles sonst wird experimentell bestimmt.

In Tabelle 6 gebe ich die Resultate der nach (9) und (10) berechneten Werte von k und a_0, wobei die in Tabelle 5 beobachteten Werte von E zum Ausgangspunkte der Rechnung genommen wurden.

Tabelle 6.

Prüfung der Formel $a_0 = \frac{m_0 - m}{m_0 - km}$.

Konzentration des Elektrolyten	Berechn. Wert von k	Berechn. Wert von a_0
0·2	0·603	92·6
0·1	0·728	91·8
0·05	0·845	91·7
0·025	0·920	91·4

Die Übereinstimmung der in der letzten Spalte berechneten Werte von a_0 ist, abgesehen vielleicht von dem der konzentrierten Lösung entsprechenden, eine vortreffliche und als solche von grosser Bedeutung. Es ist daraus zu schliessen, dass die Dissociation des gelösten Thalliumchlorürs sich in Gegenwart von verschieden grossen Mengen zugesetzter löslicher Chloride in der Weise ändert, dass der undissociierte Teil immer konstant bleibt; mit anderen Worten, wir haben hier eine experimentelle Bestätigung der Gültigkeit des ersten Prinzips der Löslichkeitsbeeinflussung. Sie erhöht auch noch die Wahrscheinlichkeit der Richtigkeit unserer beobachteten Werte für E.

Gehen wir nun einen Schritt weiter. Als wahrscheinlichsten Wert für a_0 wollen wir den Mittelwert $a_0 = 91·9$ annehmen. Dieser Wert nun stimmt auch gut mit dem aus der Leitfähigkeit berechneten. Da keine Leitfähigkeitsmessungen von Thalliumchlorür in der Litteratur zu finden waren, bestimmte ich sie selbst. Der Mittelwert der Molekularleitfähigkeit einer gesättigten wässerigen Lösung (Konzentration = 0·0161) aus drei unabhängigen Bestimmungen ergab sich zu $\mu = 127·1$, woraus, wenn man bei 25° $\mu_\infty = 140$ setzt[1]), $a_0 = \frac{\mu}{\mu_\infty} = 90·7$ folgt, also eine genügende Übereinstimmung mit dem oben berechneten Werte. Den weiteren Rechnungen ist der Mittelwert $a_0 = 91·3$ aus diesen zwei nach ganz verschiedenen Methoden bestimmten Werten zu Grunde gelegt. Ich halte ihn für bis auf etwa ein halbes Prozent richtig.

[1]) $\mu_\infty = \mu + v = 70 + 70 = 140$ siehe S. 604.

Nachdem der Wert von a_0 in dieser Weise festgestellt ist, lassen sich a und a_1 aus den zwei Gleichungen (3) und (4) der Hauptsätze berechnen, wie es Herr Noyes im Falle der Löslichkeitsverminderung des Thalliumchlorürs durch Salzsäure, wo die Annahme gleicher Dissociationskonstanten unzulässig war, gethan hat. Die hier gemachte Annahme besagt, dass beide Löslichkeitsprinzipe gleichzeitig gültig sind. Dass das erste es ohne Zweifel ist, haben wir schon gesehen; es ist die Gültigkeit des zweiten, die Herr Arrhenius in Frage gestellt hat. Löst man die Gleichungen (3) und (4) in Bezug auf a_1 und a, so erhält man folgende Formeln

$$a_1 = \frac{2\, m_0 a_0 - (m_0 - m)}{x\left(\frac{m_0 a_0}{m_0 - m} - 1\right)} \quad (11)$$

$$a = \frac{(m_0 - m)^2}{m\,\{x a_1 - 2\,(m_0 - m)\}}, \quad (12)$$

aus welchen die in folgender Tabelle gegebenen Werte berechnet sind. Selbstverständlich entspricht a_1 nicht der Dissociation von Chlorkalium (Konzentration x) in Wasser allein, sondern seiner Dissociation in Gegenwart von gelöstem Chlorthallium. Um die Konzentration y einer wässerigen Lösung, welche diesem Dissociationsgrade entspricht, zu finden, muss x um den Betrag $m\frac{a}{a_1}$ vermehrt werden, d. h.

$$y = x + m\frac{a}{a_1} \text{ (siehe Noyes' Abhandlung S. 611).}$$

Dieser Wert von y ist in Spalte 3 gegeben. Zum Vergleich gebe ich auch die Dissociation von Chlorkalium, wie sie aus Kohlrauschs Leitfähigkeit und ferner, wie sie aus Noyes' Löslichkeitsmessungen ($a_1 = a$ vorausgesetzt) berechnet worden ist. Endlich in der letzten Spalte findet sich die a_1 (Spalte 2) entsprechende, nach der bekannten Formel

$$K = \frac{1 - a_1}{y a_1^2}$$

berechnete Dissociationskonstante.

Tabelle 7. Dissociation von KCl.

Konzentration des KCl	Berechn. a_1 nach (11)	Dieser Wert entspricht der Konzentration y	Diss. aus Leitfähigkeit	Diss. aus Löslichkeit	Berechn. a nach (12)	Berechn. K
0·2	84·2 [1]	0·2015	82·8	65·2	47·6	1·1
0·1	81·6	0·1032	86·1	74·8	64·9	2·7
0·05	86·5	0·0555	89·1	84·3	76·5	3·3
0·025	89·4	0·0332	91·5	90·5	83·7	4·0

[1]) Dass dieser Wert höher als der folgende ist, beruht ohne Zweifel zum grossen Teile auf einem Versuchsfehler bezüglich m, dessen Prozentfehler in diesem Falle ziemlich gross war.

Obwohl Spalte 2 und 4 nicht direkt vergleichbar sind, ist es doch klar, dass die in Spalte 2 berechneten Werte von a_1 höher und viel näher den Leitfähigkeitswerten sind als die früher (Spalte 5) berechneten Werte. Freilich lässt sich nicht sagen, dass sie vollständig miteinander übereinstimmen, doch kann andererseits auch von den früheren grossen Abweichungen (vergl. 4 und 5), die bei der Annahme gleicher Dissociationskonstanten für $TlCl$ und KCl gefunden wurden, nicht mehr die Rede sein. Es folgt darauf, wie Spalte 7 lehrt, dass diese beberechneten Werte keine „Konstante" geben, was mit den Ergebnissen aller anderen bis jetzt benutzten Methoden zur Dissociationsbestimmung völlig harmoniert. Warum das Massenwirkungsgesetz für diesen Fall scheinbar nicht mehr gültig ist, ist freilich eins der interessantesten Probleme der physikalischen Chemie. Dass aber seine Gültigkeit hier eine Ausnahme erleidet, scheint unzweifelhaft.

Dass die Dissociation des gelösten Thalliumchlorürs in keiner Weise gleich der des zugesetzten Chlorkaliums ist, sieht man aus Spalte 2 und 6. Die viel kleinere Dissociation der 0·2- und 0·1-normal Lösungen ist aber gerade das, was sich nach meinen elektromotorischen Versuchen erwarten liess, und dass die oben berechneten Werte von a zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung führen müssen, ist leicht zu sehen. Man sieht demnach, dass die Voraussetzung gleicher Dissociationskonstanten für Chlorthallium und Chlorkalium, obgleich beide für sich genommen bei ein und derselben Konzentration nahezu gleich dissociiert sind, zu falschen Resultaten führt. Es ist aber diese Voraussetzung bei der Berechnung von Dissociation aus Löslichkeitsversuchen bisher stets gemacht worden, und ich glaube, dass die Ursache für die dabei zu Tage getretenen Widersprüche gerade in ihr zu suchen ist. Dass stark dissociierte Körper bei verschiedener Verdünnung überhaupt eine „Konstante" haben, scheint mir sehr fraglich. Es kann wohl sein, dass der Faktor, welcher das Gleichgewicht zwischen dem undissociierten und dem dissociierten Teile des Chlorthalliums in einer z. B. 0·1-Lösung aufrecht erhält, gleich dem Faktor ist, der dasselbe in einer KCl-Lösung von gleichem Gehalt bewirkt, wie aus gleichen Dissociationswerten aus Leitfähigkeitsbestimmungen zu schliessen wäre, aber daraufhin anzunehmen, dass dieser Faktor unverändert bleibt, wenn das Chlorkalium zwanzig Mal konzentrierter und das Chlorthallium noch verdünnter wird, scheint mir gegenüber den vorhandenen experimentellen Erfahrungen unzulässig. Wenn die gewöhnlich als richtig angenommenen Werte für die Dissociation von Salzen, Basen etc. richtig sind, dann kann es keinenfalls so sein. Dass aber trotz der Ungültig-

keit[1]) des Massenwirkungsgesetzes bei stark dissociierten Elektrolyten das zweite Löslichkeitsprinzip doch streng gültig sein könne, halte ich für möglich, ja für wahrscheinlich.

Bei dem grossen Interesse, das diese Frage bietet, dürfen hier vielleicht noch einige weitere Versuche, auch wenn sie nicht so ganz direkt an die Theorie der Voltaschen Kette anknüpfen, mitgeteilt werden, denn was überhaupt zur Feststellung des zweiten Löslichkeitsprinzips dient, ist schliesslich auch für die Theorie der Kette von fundamentaler Bedeutung, weil sich die Theorie der Elektroden zweiter Art nach unseren Betrachtungen geradezu auf dieses Prinzip stützt. Es handelt sich um folgende Versuche. Ich bestimmte die Leitfähigkeit der Chlorkalium- resp. Chlornatriumlösung zunächst ohne Zusatz von Chlorthallium und nachher gesättigt mit demselben, um in beiden Fällen den Zuwachs der Leitfähigkeit, der durch das gelöste Chlorthallium bedingt wird, zu bestimmen[2]). Die Ergebnisse finden sich in den folgenden Tabellen, die ohne weiteres verständlich sind.

Tabelle 8. Leitfähigkeit von KCl ohne und mit Zusatz von $TlCl$ (25°).

Konzentration des KCl	Leitfähigkeit des KCl ohne Zusatz	Leitfähigkeit des KCl mit $TlCl$ gesättigt	Differenz
0·1	12·080	12·422	0·342
0·05	6·284	6·873	0·589
0·025	3·219	4·206	0·987

Tabelle 9. Leitfähigkeit von $NaCl$ ohne und mit Zusatz von $TlCl$ (25°).

Konzentration des $NaCl$	Leitfähigkeit des $NaCl$ ohne Zusatz	Leitfähigkeit des $NaCl$ gesättigt mit $TlCl$	Differenz
0·1	9·965	10·303	0·338
0·05	5·214	5·820	0·606
0·025	2·695	3·678	0·983

[1]) Hier wie im Voraufgehenden bedeutet der Ausdruck „Ungültigkeit" nicht, dass im Falle stark dissociierter Elektrolyten das Massenwirkungsgesetz als solches notwendigerweise eine Ausnahme erleidet, sondern vielmehr, dass dank einer bis jetzt unbekannten sekundären Ursache (möglicherweise der blossen Gegenwart einer grossen Anzahl Ionen) die Dissociation mit zunehmender Konzentration langsamer abnimmt, als dieses Gesetz an sich verlangt.

[2]) Die Kapazität des Gefässes, welches mir zur Verfügung stand, war so klein, dass Messungen an 0·2-normal-Lösungen ganz unbrauchbar waren. Das Ton-Minimum war für diese so schlecht, dass die Resultate bis auf 0·8% unsicher waren, was für den gegenwärtigen Zweck ganz unzulässig wäre. Für 0·1-normal-Lösungen war das Minimum schon viel besser.

Ein Vergleich der in der letzten Spalte gegebenen Differenzen lehrt, dass sie innerhalb der Versuchsfehler einander gleich sind. Nun ist offenbar diese Zunahme in der Leitfähigkeit gleich der Leitfähigkeit des gelösten Chlorthalliums, vermindert um den Betrag, um welchen die Dissociation des Chlorkaliums resp. Chlornatriums durch die Gegenwart des Chlorthalliums herabgedrückt wird. Solch eine Verminderung der Dissociation ist nach Arrhenius' Theorie der isohydrischen Lösungen theoretisch zu erwarten, und in diesem Falle für das Chlorkalium und Chlornatrium gleich anzunehmen. Da aber das Leitungsvermögen des Chlornatriums nur sechs Siebentel von dem des Chlorkaliums beträgt, so bedingt diese Verminderung der Dissociation eine geringere Abnahme in der wirklichen Leitfähigkeit der Chlornatrium- als in der Chlorkaliumlösung; daraus folgt, dass wenn die Dissociation des Chlorkaliums resp. Chlornatriums durch Gegenwart von Thalliumchlorür beträchtlich herabgedrückt wird, dann die in Tabelle 9 gefundenen Differenzen grösser als die in Tabelle 8 sein müssen. Allerdings wird diese Differenz bei einer geringen Verminderung der Dissociation klein sein, doch da kein solcher Unterschied zwischen den gefundenen Differenzen bemerkbar ist, vielmehr die Differenzen in Tabelle 9, soweit sie überhaupt von denen in Tabelle 8 abweichen, etwas kleiner sind, haben wir Grund zu der Vermutung, dass die Dissociation des Chlorkaliums und Chlornatriums im wesentlichen unverändert bleibt. Nehmen wir dies an, so sind die Differenzen in beiden Tabellen dem Leitungsvermögen des gelösten Thalliumchlorürs gleich zu setzen. Da nun die Konzentration des Thalliumchlorürs in jedem Falle bekannt ist, so können wir seine Dissociation aus der Formel

$$a = \frac{L}{\mu_\infty . m}$$

berechnen, worin L seine wirkliche Leitfähigkeit, m seine Konzentration und $\mu_\infty = 140$ den Grenzwert bei unendlicher Verdünnung seiner Leitfähigkeit bedeuten. Da L nach obiger Überlegung als untere Grenze der Leitfähigkeit des gelösten Thalliumchlorürs angesehen werden muss, so sind die aus dieser Formel berechneten Werte von a als untere Grenze derselben anzunehmen.

In der ersten Spalte folgender Tabelle finden sich die Resultate dieser Rechnung, in denen für L der Mittelwert aus Tabelle 8 und 9 benutzt worden ist. Ich habe unter der oben gemachten Voraussetzung, dass a_1 denselben Wert beibehält wie in Wasser, den Wert von a aus der zweiten Formel (5) der Löslichkeitsbeeinflussung berechnet; in der zweiten und dritten Spalte finden sich die Ergebnisse dieser

Rechnung, wenn für a_1 im ersten Falle die aus Kohlrauschs[1]) Leitfähigkeits-, im zweiten Falle die aus Jones'[2]) Gefrierpunktsbestimmungen berechneten Werte genommen werden. In der fünften Spalte gebe ich den Wert von a unmittelbar aus den elektromotorischen Versuchen berechnet ($a = ka_0$), und in der sechsten die schon oben gegebenen aus den beiden Löslichkeitsgleichungen berechneten.

Tabelle 10.

Dissociation von *TlCl* in *KCl*.

Konzentrat. des *KCl*	$a = \frac{L}{\mu_x m}$	a aus (5) mit a_1 aus Leitfähigkeit	a aus (5) mit a_1 aus Gefrierpunkt	$a = Ka_0$	a aus (12)	Mittel
0·2	—	48·6	49·2	55·0	47·6	50·1
0·1	61·2	61·7	63·2	66·4	64·9	63·5
0·05	72·0	74·7	76·7	77·2	76·5	75·4
0·025	80·8	82·7	84·4	84·0	83·7	83·1

Es ist notwendig die verschiedenen Voraussetzungen, unter denen diese Zahlen erhalten worden sind, deutlich im Auge zu haben. Die in der zweiten und fünften Spalte gegebenen Werte sind voneinander und von den Löslichkeitsprinzipen vollständig unabhängig; die ersteren sind als die untere Grenze (siehe oben), die letzteren als obere Grenze (siehe S. 604) der wahren Werte anzusehen. Dahingegen sind die in der dritten und vierten Spalte befindlichen Zahlen aus der zweiten Löslichkeitsformel berechnet. Da hier vorausgesetzt wird, dass a_1 gleich der Dissociation des Chlorkaliums in Wasser allein ist, so muss a als ein etwas zu kleiner Wert angesehen werden. Die Differenzen zwischen diesen zwei Spalten lehren ferner, dass eine Übereinstimmung über zwei Prozent hinaus überhaupt nicht zu erwarten ist, weil beide unter derselben Annahme aus derselben Formel und aus den genauesten, nach zwei unabhängigen Methoden bestimmten Werten berechnet wurden. Die sechste Spalte enthält Werte von a, welche die gleichzeitige Gültigkeit beider Löslichkeitsprinzipe voraussetzen. Sind diese zwei Prinzipien gültig und auch der Wert $a_0 = 91{\cdot}3$, welcher dieser letzten Rechnung zu Grunde liegt, so musste dieser berechnete Wert von a der richtige sein. Er sollte innerhalb der oben gegebenen Grenzen liegen. Dass dies thatsächlich der Fall ist, wird aus der Tabelle ohne weiteres klar. Der Parallelismus zwischen Werten, die nach so ganz verschiedenen Methoden wie hier berechnet worden sind, ist gewiss auffallend. Es scheint mir, dass dies ein wichtiger Beweis für die Gültigkeit des zweiten Lös-

[1]) Wied. Ann. **26,** 195.

[2]) Diese Zeitschr. **11,** 110. 1893.

lichkeitsprinzipes ist. Überdies lässt uns die gute Übereinstimmung zwischen Spalte 2, 3, 4 und 6 die bezüglich der Werte a_1 gemachte Voraussetzung mit gutem Grunde als eine den Thatsachen sehr gut Rechnung tragende ansehen. Mit anderen Worten, die Dissociation des zugesetzten Salzes wird durch Gegenwart des schwerlöslichen Salzes wenig herabgedrückt, während die Dissociation dieses letzteren durch Zusatz des ersteren sehr stark herabgedrückt wird. Dass die Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmethode zu richtigen Dissociationswerten führen, ist auch klar, und ich glaube, dass mit den richtigen Werten für a_0 und a Löslichkeitsversuche praktisch zu denselben Werten für a_1 führen werden.

Endlich berechnet sich E, die elektromotorische Kraft der früher untersuchten Kette, wenn wir als wahrscheinlichsten Wert für a, den Mittelwert aus allen in der obigen Tabelle gegebenen annehmen, also die in letzter Spalte befindlichen Werte, und für $a_0 = 91{\cdot}3$ die in der folgenden Tabelle neben den beobachteten gegebenen Werte.

Tabelle 11.

Elektromotorische Kraft $TlCl$ in KNO_3-, $TlCl$ in KCl-Ketten.

Konzentration des KNO_3 resp. KCl	Beobachtete elektrom. Kraft	Berechnete elektrom. Kraft
0·2	0·0589	0·0614
0·1	0·0440	0·0452
0·05	0·0299	0·0305
0·025	0·0179	0·0182

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, eine bessere als die frühere, und die Abweichungen liegen jetzt in der erwarteten Richtung. Neben dieser Bestätigung der Auffassung der Elektroden zweiter Art halte ich die Evidenz, die diese Versuche für die Gültigkeit des zweiten Löslichkeitsprinzipes liefern, für mindestens gleich wichtig.

Dass das zweite Löslichkeitsprinzip streng gültig ist, ohne dass für stark dissociierte Elektrolyten das Massenwirkungsgesetz gilt, halte ich auf folgende Gründe hin für möglich. Die zwei Fälle sind nicht streng vergleichbar: betrachten wir z. B. eine gesättigte Lösung von Chlorthallium; neben dem Gleichgewicht zwischen dem festen Salze und den undissociierten Molekeln besteht gleichzeitig ein zweites Gleichgewicht zwischen diesem letzteren und dem dissociierten Teile der Ionen, welches durch die Gleichung

$$Cm_0(1 - a_0) = m_0 a_0^2 \tag{13}$$

ausgedrückt wird. Löst man das Chlorthallium in x Chlorkalium, so

gilt statt dieser Gleichung die folgende:

$$C' m(1-a) = ma(ma + x a_1). \qquad (14)$$

Da nun in beiden Fällen der undissociierte Anteil in erster Linie durch das Gleichgewicht zwischen ihm selber und dem festen Salze bedingt wird, so muss er unabhängig von der Menge des zugesetzten Salzes sein[1]), d. h.

$$m_0(1-a_0) = m(1-a),$$

was bekanntlich der Ausdruck für das erste Löslichkeitsprinzip ist. Ist dies streng gültig, was höchst wahrscheinlich ist, alsdann ruht das zweite Prinzip offenbar auf der Bedingung, dass $C = C'$ ist.

Denken wir uns nun das Chlorthallium statt durch Zusatz von Chlorkalium in seiner Löslichkeit herabgesetzt, mit Wasser bis zu der Konzentration m verdünnt. Sobald die Lösung nicht gesättigt ist, fällt die Bedingung für die Konstanz des aktiven Masses des undissociierten Anteils weg; er ändert sich nun gleichzeitig mit der Dissociation, bis Gleichgewicht nach der Formel

$$C'' m(1-a') = \overline{ma'}^2 \qquad (15)$$

eintritt.

Dass nun C nicht gleich C'' ist, dafür haben wir erdrückende Beweise; stark dissociierte Substanzen ändern ihre Dissociation nicht mit der Verdünnung, wie es das Massenwirkungsgesetz verlangt, aber bedingt dies notwendig die Ungleichheit der Gleichgewichtskonstanten C und C'? In diesem Falle bleibt das aktive Mass der undissociierten Molekeln konstant, und wir wissen mit Gewissheit, dass das Produkt der Dissociationsprodukte beinahe konstant bleibt, zwei Bedingungen, die in (15) gerade nicht erfüllt sind. Es scheint mir demgemäss möglich, dass die Ursache, die die Abweichungen in dem Massenwirkungsgesetz hervorruft, welche sie auch sei, keinen merklichen störenden Einfluss auf die Konstanten in Gleichung (13) und (14) haben kann, dass mit anderen Worten praktisch $C = C'$, woraus die Gültigkeit des zweiten Prinzipes folgt. Endlich muss man, um die unbedingte Gültigkeit dieses Prinzips nachzuweisen, wie Herr Arrhenius vorgeschlagen hat, durch Löslichkeitsversuche zu demselben Werte für a_0, die Dissociation des schwerlöslichen Salzes, unabhängig von der Natur des zugesetzten Salzes kommen, und darüber können nur weitere Löslichkeitsversuche entscheiden, die wir von der nächsten Zukunft erhoffen dürfen[2]).

---

[1]) Gleiche Lösungsvermögen verdünnter KCl-Lösungen und des Wassers werden hier vorausgesetzt, was sehr wahrscheinlich ist.

[2]) Noyes, diese Zeitschr. **12**, 166.

Versuche mit Chlorzink und Chlorkadmium als Elektrolyten.

Nach dieser langen Abschweifung wenden wir uns nun zu der Betrachtung einiger Versuche, welche eine weitere Bestätigung unserer Auffassung der Elektroden zweiter Art bieten. Es ergiebt sich aus Hrn. Noyes' vielfach erwähnten Löslichkeitsversuchen, dass nicht nur sämtliche lösliche einwertige Chloride die Löslichkeit des Thalliumchlorürs gleich sehr herabsetzen, sondern auch die zweiwertigen Chloride in ungefähr gleichem Grade. Chlorkadmium allein macht eine Ausnahme hiervon, indem es die Löslichkeit des Thalliumchlorürs nur etwa halb so viel wie die anderen Chloride herabsetzt. Es war demnach von Interesse, die Alkalichloride in den früher untersuchten Ketten zunächst durch Chlorzink und ferner durch Chlorkadmium zu ersetzen, um zu sehen, ob auch hier die obigen Thatsachen Bestätigung finden würden.

Im ersten Falle, dem der Ersetzung des Chlorkaliums durch Chlorzink (sowie auch des Kaliumnitrats durch Zinknitrat, um die Potentialdifferenz der Flüssigkeitskette möglichst klein zu erhalten), ist keine beträchtliche Änderung der elektromotorischen Kraft zu erwarten. Der Versuch bestätigte diesen Schluss in sehr befriedigender Weise, wie die folgende Tabelle lehrt. Zum bequemeren Vergleiche gebe ich den Mittelwert aus den Chlorkalium- und Chlornatriumversuchen wieder. Wie früher, verhielt sich die Nitratlösung positiv gegen die Chloride.

Tabelle 12.

Tl, TlCl in $Zn(NO_3)_2$, *TlCl* in $ZnCl_2$, *Tl* (25°).

Konzentration des $Zn(NO_3)_2$ resp. $ZnCl_2$	Beobachtete elektrom. Kraft	Mittelwert aus dem *KCl* und *NaCl*-Versuch
0·2	0·0571	0·0589
0·1	0·0425	0·0440
0·05	0·0290	0·0299
0·025	0·0179	0·0179

Die etwas kleineren beobachteten Werte erklären sich wahrscheinlich aus der etwas grösseren Löslichkeit des Thalliumchlorürs in Chlorzink. Es ist zu beachten, dass das lösliche Kation keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft übt; seine Valenz kommt gar nicht in Frage. Sie kann dies nur, wenn das ihm entsprechende Metall als Elektrode benutzt wird.

Besonders interessant sind die Ergebnisse der Versuche mit Chlorkadmium. Wegen der viel grösseren Löslichkeit des Thalliumchlorürs in dieser Lösung als in dem Chlorzink erwartete ich eine bedeutend kleinere elektromotorische Kraft. Die Ketten waren genau ähnlich den

früheren hergestellt, Thalliumchlorür in Chlorkadmium über der einen Elektrode, und Thalliumchlorür in Kadmiumnitrat über der anderen. Wiederholte Messungen ergaben aber immer bedeutend grössere Werte für die elektromotorische Kraft, wie ein Vergleich der folgenden mit der vorigen Tabelle lehrt.

Tabelle 13.

Tl, TlCl in $Cd(NO_3)_2$, *TlCl* in $CdCl_2$, *Tl* (25°).

Konzentration	0·2	0·1	0·05
Beob. elektrom. Kraft	0·0646	0·0488	0·0327

Die Erklärung für diese anscheinend direkte Widerlegung unserer Auffassung ist aber bald gefunden. Sie liegt in der Nitratlösung. In unseren früheren Betrachtungen haben wir gesehen, dass die Anzahl *Tl*-Ionen in der Nitratlösung nicht beträchtlich verschieden war von der in einer wässrigen Chlorthalliumlösung vorhandenen. Der Grund dafür lag in dem annähernd gleichen Dissociationsgrade sämtlicher in der Lösung möglichen Salzkombinationen. Die Kadmiumnitratlösung aber genügt dieser Bedingung nicht mehr. Von den Salzen Thalliumchlorür, Thalliumnitrat, Kadmiumnitrat und Kadmiumchlorid, welche in der Lösung vorhanden sind, sind nur die ersten drei normal dissociiert, das Chlorkadmium ist bekanntlich viel weniger dissociiert. Löst man demgemäss Thalliumchlorür in Kadmiumnitrat, so greifen die *Cd*-Ionen die *Cl*-Ionen an, um undissociiertes Chlorkadmium zu bilden, wodurch die Anzahl der *Cl*-Ionen vermindert wird. Da aber das Produkt $Tl \times Cl$-Ionen konstant bleiben muss, muss mehr Chlorthallium als Ionen in Lösung gehen, um diese Verminderung der *Cl*-Ionen zu kompensieren. Das Endresultat ist eine sehr grosse Zunahme in der Löslichkeit des Thalliumchlorürs und ein grosses Überwiegen der *Tl*-Ionen über die *Cl*-Ionen. Diese Zunahme in der Löslichkeit ist ganz beträchtlich; bei einer 0·2-normal Kadmiumnitratlösung ist sie etwa zweimal so gross wie bei Wasser. Eine ähnlich abnorme Zunahme in der Löslichkeit ist schon von Herrn Noyes[1]) bei einer Kadmiumsulfatlösung beobachtet worden.

Angesichts dessen erklären sich leicht die beobachteten abnormen elektromotorischen Kräfte. Die Zunahme der *Tl*-Ionen in der Chlorkadmiumlösung wird mehr als kompensiert durch eine noch grössere Zunahme derselben in der Kadmiumnitratlösung. Ist diese Auffas-

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 264. 1890.

sung die richtige, dann muss eine Kette aus Chlorthallium in Kadmiumnitrat einerseits und Chlorthallium in Zinknitrat andererseits eine elektromotorische Kraft liefern, und zwar muss die in das Kadmiumnitrat eintauchende Elektrode die positive sein. Und in der That bestätigte der Versuch die Erwartung, wie folgende Tabelle lehrt.

Tabelle 14.

Tl, $TlCl$ in $Cd(NO_3)_2$, $TlCl$ in $Zn(NO_3)_2$, Tl (25°).

Konzentration:	0·2	0·1	0·05
Beob. elektrom. Kraft:	0·0142	0·0102	0·0072

Die elektromotorische Kraft nimmt mit zunehmender Konzentration zu, weil die Tl-Ionenkonzentration in der Kadmiumlösung dies ebenfalls thut, während sie in der Zinklösung praktisch unabhängig davon ist.

Andererseits sollte auch eine aus den zwei Chloridlösungen hergestellte Kette eine elektromotorische Kraft liefern, und zwar in der Weise, dass wiederum die in die Kadmiumlösung eintauchende Elektrode die positive ist. Auch dies bestätigte der Versuch, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Tabelle 15.

Tl, $TlCl$ in $CdCl_2$, $TlCl$ in $ZnCl_2$, Tl (25°).

Konzentration:	0·2	0·1	0·05
Beob. elektrom. Kraft:	0·0081	0·0047	0·0039

Diese zwei Versuchsreihen gestatten uns nun, die für die Kadmiumchlorid- und Kadmiumnitratkette (S. 617) gefundenen Werte zu kontrollieren. Sei p_{ZnCl_2}, $p_{Cd(NO_3)_2}$ u. s. w. der partielle osmotische Druck (resp. Konzentration) der in der mit Thalliumchlorür gesättigten Chlorzink- resp. Chlorkadmium- u. s. w. Lösung befindlichen Tl-Ionen. Dann ist offenbar

$$C^{1)}\, ln \frac{p_{Zn(NO_3)_2}}{p_{ZnCl_2}} + Cln \frac{p_{Cd(NO_3)_2}}{p_{Zn(NO_3)_2}} - Cln \frac{p_{CdCl_2}}{p_{ZnCl_2}} = Cln \frac{p_{Cd(NO_3)_2}}{p_{CdCl_2}},$$

wo der Wert des ersten Gliedes in Tabelle 12, des zweiten in Tabelle 14, des dritten in Tabelle 15, und der des letzten in Tabelle 13 gegeben ist. Stellen wir in diese Gleichung die gefundenen Werte ein, so bekommen wir:

---

[1]) $C = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0}$ = konstant.

Tabelle 16.

Konzentration	Berechn. Wert der elektrom. Kraft	Beobachtete elektrom. Kraft
0·2	0·0571 + 0·0142 — 0·0081 = 0·0632	0·0646
0·1	0·0425 + 0·0102 — 0·0047 = 0·0480	0·0488
0·05	0·0290 + 0·0072 — 0·0039 = 0.0323	0·0327

Die Übereinstimmung ist eine vortreffliche und bestätigt die obige Erklärung der gefundenen abnormen Werte vollständig. Wir haben also auch hier wieder ein Beispiel eines anscheinenden experimentellen Widerspruches, der die Dissociationstheorie bestätigt, und zwar überzeugender, als ein von vornherein erwartetes Resultat dies hätte thun können.

Versuche mit Silberbromat.

Von den andern Metallen, die geeignete Salze für die weitere Untersuchung dieser Art Ketten bilden, habe ich Silber als Bromat untersucht. Um konstante Werte mit Silberelektroden zu erhalten, mussten sie nach der auf Seite 597 beschriebenen Methode präpariert werden. Doch zeigten sie keineswegs so konstante Werte wie das Thalliumamalgam. Einzelne Beobachtungen differierten bis zu 0·0012 Volt. Die Kette wurde gerade wie früher hergestellt; die eine Elektrode tauchte in eine mit Silberbromat gesättigte Kaliumbromatlösung, die andere in eine ebenso mit Silberbromat gesättigte Kaliumnitratlösung. Die Behauptung, dass die Konzentration der Ag-Ionen in dieser letzten Lösung praktisch gleich ihrer Konzentration in einer wässrigen Lösung sei, ward auch wieder hier durch Leitfähigkeitsversuche bestätigt. Die Resultate gebe ich in nachstehender Tabelle:

Tabelle 17.

Leitfähigkeit von $AgBrO_3$- und KNO_3-Lösungen (25°).

Zugesetztes KNO_3	Leitfähigkeit der gesätt. Lösung $AgBrO_3$	Leitfähigkeit des KNO_3 in Wasser allein	Summa beider	Leitfähigkeit des KNO_3 gesätt. mit $AgBrO_3$
0·1	0·835	11.170	12·005	12·00
0·05	0·835	5·879	6·714	6·720

Die Daten, die zu der Berechnung der elektromotorischen Kraft dieser Kette erforderlich sind, sind zunächst die Löslichkeit und der Dissociationsgrad des Silberbromats in Wasser, m_0 resp. α_0, und die Dissociation α, des zugesetzten Kaliumbromats, welche auf Grund der vorliegenden Diskussion gleich seiner Dissociation in einer wässrigen

Lösung allein angenommen werden soll. Die Löslichkeit m_0 des Silberbromats ist bei 24·5° von Noyes[1]) zu 0·00810 bestimmt worden. Die wirkliche Leitfähigkeit desselben habe ich zu 0·8347 gefunden, woraus sich die molekulare Leitfähigkeit $\mu = 103·0$ berechnet. Extrapoliert man den Grenzwert des Leitungsvermögens des Kaliumbromats aus Hrn. Waldens[2]) Messungen desselben zu $\mu_\infty = 120$, so ist die Wanderungsgeschwindigkeit der BrO_3-Ionen bei 25° gleich 49·4 zu setzen. Danach berechnet sich der Grenzwert des Silberbromats zu $\mu_\infty = 108·5$ woraus $a_0 = 94·9$ folgt. Messungen der Molekularleitfähigkeit der 0·1- und 0·05-normal Kaliumbromatlösungen (Herrn Waldens Messungen beginnen erst bei $v = 32$) ergaben $\mu_{10} = 99·6$, und $\mu_{20} = 105·3$, woraus sich der entsprechende Dissociationsgrad des Kaliumbromats, also a_1, zu 83·0 und 87·7 berechnet. Damit besitzen wir sämtliche für die Rechnung nötigen Daten. Die beobachteten und berechneten Werte gebe ich in folgender Tabelle. Die berechneten Werte sind nach Formel (6) berechnet, worin wie früher $p_1 = m_0 a_0$ und p_2 aus Gleichung (5) bestimmt sind.

Tabelle 18.

Ag, $AgBrO_3$ in KNO_3, $AgBrO_3$ in $KBrO_3$, Ag (25°).

Konzentration	Beobachtete elektrom. Kraft	Berechnete elektrom. Kraft
0·1	0·0620	0·0612
0·05	0·0471	0·0454

Die Abweichungen liegen in der erwarteten Richtung, weil die Diffusionskette des Kaliumnitrats und Kaliumbromats den Wert 0·0032 Volt (nach Formel (7) S. 604) in derselben Richtung wie die gesamte elektromotorische Kraft besitzt. Die berechneten Werte sind also als etwas zu klein anzusehen, weil sie die Flüssigkeitskette gar nicht berücksichtigen.

Angesichts der etwas grösseren Versuchsfehler und dieser bedeutend grösseren Potentialdifferenz zwischen den Elektrolyten ist die Übereinstimmung als eine genügende zu betrachten.

Damit schliesse ich diesen ersten Teil meiner Arbeit, der sich ausschliesslich mit verhältnismässig löslichen Depolarisatoren beschäftigte. Ich hoffe, durch diese Untersuchungen die Theorie der Elektroden zweiter Art fest formuliert und begründet zu haben. Es liegt uns jetzt ob, zu untersuchen, wie sich die Theorie auf den Fall von sehr schwer

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 246. 1890. [2]) Diese Zeitschr. **2**, 63. 1888.

löslichen Depolarisatoren anwenden lässt, ob sich vielleicht hier die in diesem Abschnitte entwickelten allgemeinen Formeln vereinfachen lassen, und ob sie mit den für schwerlösliche Depolarisatoren von Hrn. Nernst bereits abgeleiteten Formeln in Übereinstimmung sind. Der Untersuchung dieser Fragen soll der folgende Abschnitt meiner Arbeit gewidmet sein.

II.

Ketten vom Typus des Kalomelelements.

1. Theorie.

Ein Element, das wegen seiner Konstanz vielfach Anwendung in der Praxis findet, ist das wohlbekannte Helmholtzsche Kalomelelement. Es besteht bekanntlich aus Zink in Chlorzink einerseits, und aus mit Kalomel überschüttetem Quecksilber anderseits, d. h. nach unserer Betrachtungsweise aus einer Elektrode erster Art und einer solchen zweiter Art. Der allgemeine Typus solcher Elemente lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

$$M' \;\Big|\; M'A \;\Big|\; \begin{matrix} M''A \text{ (schwerlösliches Salz)} \\ \text{in } M'A \text{ (lösliches Salz)} \end{matrix} \;\Big|\; M''$$

Die elektromotorische Kraft solcher Elemente ist offenbar durch die Formel

$$E = 0{\cdot}860\, T \left\{ \frac{1}{n_1} \ln \frac{P_{M'}}{p_1} - \frac{1}{n_2} \ln \frac{P_{M''}}{p'} \right\} 10^{-4} \text{ Volt}$$

gegeben, worin n_1 und n_2 sich auf die Wertigkeit der Metalle M' resp. M'' beziehen. Leider lässt sich wegen der bis heute nur annähernd bestimmten Werte des elektrolytischen Lösungsdruckes der verschiedenen Metalle eine experimentelle Prüfung dieser Formel nicht ausführen. Eine Probe auf unsere Auffassung bietet sich aber in der Gegeneinanderschaltung zweier ähnlicher Elemente von verschiedener Konzentration. Alsdann wird sich die elektromotorische Kraft aus der Differenz der elektromotorischen Kräfte beider einzelnen Elemente, also nach der Formel

$$E = 0{\cdot}860\, T \left\{ \frac{1}{n_1} \ln \frac{P_{M'}}{p_2} - \frac{1}{n_2} \ln \frac{P_{M''}}{p''} - \frac{1}{n_1} \ln \frac{P_{M'}}{p_1} + \frac{1}{n_2} \ln \frac{P_{M''}}{p'} \right\} 10^{-4} \text{ Volt}$$

$$\text{oder } E = 0{\cdot}860\, T \left\{ \frac{1}{n_1} \ln \frac{p_1}{p_2} + \frac{1}{n_2} \ln \frac{p''}{p'} \right\} 10^{-4} \text{ Volt} \qquad (16)$$

berechnen, worin p_1 und p_2 den partiellen osmotischen Druck (resp. Konzentration) der M'-Ionen, p' und p'' den der M''-Ionen in dem ersten resp. zweiten Element bedeuten. Das Verhältnis $\frac{p_1}{p_2}$ bezieht sich auf

die Elektroden erster Art allein, das Verhältnis $\frac{p''}{p'}$ andererseits auf die Elektroden zweiter Art.

Durch diese Kombination von zwei Ketten hebt sich also der elektrolytische Lösungsdruck der Metalle auf, und es bleiben in der Formel nur Grössen, die im allgemeinen entweder schon bekannt oder leicht zu berechnen sind, übrig.

Das Verhältnis $\frac{p_1}{p_2}$ der Kationkonzentration des löslichen Salzes $M'A$ in den beiden Lösungen lässt sich unmittelbar aus dem ihrer beiden Leitungsvermögen berechnen.

Im allgemeinen sind p' und p'' einzeln nach dem zweiten Löslichkeitsprinzip, wie früher, zu berechnen. Für den speziellen Fall aber, wo das schwerlösliche Salz $M''A$ äusserst schwerlöslich ist, genauer gesagt, wo seine Löslichkeit gegenüber der Konzentration des löslichen Salzes $M'A$ zu vernachlässigen ist, lässt sich die Formel (16) stets sehr vereinfachen.

Betrachten wir z. B. zwei gegeneinander geschaltete Kalomelelemente. Da Zink zweiwertig, Quecksilber (in $HgCl$) einwertig ist, geht Formel (16) in diesem Falle in

$$E = 0{\cdot}860\, T\left\{\tfrac{1}{2}\, ln \frac{p_1}{p_2} + ln \frac{p''}{p'}\right\} 10^{-4} \text{ Volt} \tag{17}$$

über. Nun ist die Löslichkeit s des Kalomels nur etwa 0·000013-normal (siehe S. 653), bei welcher äussersten Verdünnung seine Dissociation als praktisch vollständig anzusehen ist. Bedeutet nun p_1 die Konzentration der Zn-Ionen in der konzentrierteren Lösung, also $2p_1$ die Konzentration der Cl-Ionen, dann bestimmt sich p', die Anzahl Hg-Ionen, nach dem zweiten Löslichkeitsprinzip aus der Gleichung.

$$p'(p' + 2p_1) = s^2,$$

deren Gestalt unsere allgemeine Formel (4) S. 588 unter den obigen Umständen annimmt. Da p' offenbar verschwindend klein im Vergleich mit $2p_1$ und ohne Fehler zu vernachlässigen ist, können wir p' einfach gleich

$$p' = \frac{s^2}{2p_1}$$

setzen.

Nach analogen Betrachtungen erhält man für p''

$$p'' = \frac{s^2}{2p_2},$$

woraus

$$\frac{p''}{p'} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Das heisst: In zwei gegeneinander geschalteten Kalomelelementen verhält sich die Konzentration der *Hg*-Ionen des ersten zu der des zweiten, wie die Konzentration der *Zn*-Ionen des zweiten zu der des ersten Elements. Diese Proportionalität gilt so lange als die Löslichkeit des Kalomels im Vergleich zur Konzentration des Chlorzinks verschwindend klein bleibt, ist also nur als ein spezieller Grenzfall anzusehen.

Substituiert man $\frac{p_1}{p_2}$ für $\frac{p''}{p'}$ in Formel (17), so erhält man die einfache Formel

$$E = \frac{3}{2} \times 0{\cdot}860\, T\, ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4}\,\text{Volt}. \tag{18}$$

In dieser Gestalt stimmt unsere Formel vollständig mit der, die von Herrn Nernst unter Einführung des Begriffes einer elektrolytischen Lösungstension bezüglich der Anionen für diesen Fall schon abgeleitet wurde, überein. Es steht also unsere Theorie mit der bereits von Herrn Nernst entwickelten in keinem Widerspruche, sie ist vielmehr als eine Verallgemeinerung derselben anzusehen, insofern als alle Fälle, die sich, wie die obigen, auf sehr schwerlösliche Depolarisatoren beziehen, selbst nur als Grenzfälle einer allgemeineren Auffassung zu betrachten sind. Obgleich man im obigen Falle geradeswegs durch Betrachtung der Chlorionen als der Thätigen in der Erregung der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Flüssigkeit zu dem Schlussergebnisse gelangt, so versagt doch diese Betrachtungsweise, sobald es sich um Depolarisatoren von mässiger Konzentration handelt. Die Potentialdifferenz wird in allen Fällen ausschliesslich durch das Metall und die Metallionen bedingt. Die Anionen spielen nur eine Nebenrolle, indem sie nach dem zweiten Löslichkeitsprinzip die Konzentration der Kationen bestimmen. Ganz allein dann, wenn der Depolarisator (hier binär angenommen) so sehr schwerlöslich ist, dass man die Konzentration seines Kations gleich $p' = \frac{s^2}{p}$ (wo p die Konzentration der Anionen ist) ansetzen kann, stimmt für die Potentialdifferenz der entsprechenden Elektrode zweiter Art die Formel

$$\pi = C\, ln \frac{P_M}{p'} = C\, ln \frac{p P_M}{s^2} = C\, ln \frac{p}{P}$$

(die Nernst'sche Formel, worin P der elektrolytische Lösungsdruck bezüglich des Anions ist) mit derjenigen von Herrn Nernst überein. Die gute Übereinstimmung zwischen der Theorie und den experimentellen Resultaten der verschiedenen Forscher, die mit dieser Art Elektroden gearbeitet

haben, liegt gerade in dem Umstande, dass obige Bedingung stets streng erfüllt war. Das genaue Verhältnis zwischen der Löslichkeit des Depolarisators und des löslichen Salzes, welches statthaben muss, wenn die obige Vereinfachung in der Rechnung zulässig sein soll, wird weiter unten eingehend untersucht werden.

Die Formel (18) lässt sich auch — unter Voraussetzung vollständiger Dissociation des Chlorzinks — unmittelbar aus dem Prinzip der virtuellen Energie ableiten, wie Herr Ostwald in seinem mehrmals erwähnten Lehrbuche dies gethan hat. Ich gebe diese Ableitung[1]) auch, weil es von Wichtigkeit ist zu sehen, wie hier ganz verschiedene Wege zu den gleichen Endresultaten führen. Betrachten wir die zwei gegeneinander geschalteten Kalomelelemente als ein zwischen elektrischer Energie einerseits und Volumenergie andererseits im Gleichgewicht befindliches System. Es sei der gesamte osmotische Druck der einen Chlorzinklösung p_1, der der anderen p_2, und die Menge des vorhandenen Chlorzinks und Kalomels so gross, dass bei unendlich kleinem Stromdurchgange keine merkliche Konzentrationsänderung statthat.

Denke man sich nun die Kette so lange geschlossen, dass eine Elektrizitätsmenge $2\varepsilon_0$ isotherm durch sie durchgeht. Dadurch wird in der verdünnten Lösung ein Molekel Zink gelöst, in der konzentrierten eins ausgeschieden, oder was dasselbe ist, ein Molekel Chlorzink elektromotorisch aus der konzentrierten Lösung, in der der osmotische Druck p_1 herrscht, in die verdünnte, in der der osmotische Druck p_2 herrscht, übertragen. Die dadurch zu gewinnende Arbeit ist bekanntlich

$$-\int_{p_1}^{p_2} v dp,$$

wo das Minuszeichen zu nehmen ist, weil die Energie mit abnehmendem Drucke zunimmt. Da hier v sich auf ein g-Molekel Chlorzink bezieht, so ist es aus der van't Hoff'schen Gleichung

$$pv = iRT$$

zu berechnen.

Substituiert man den Wert von v aus dieser Gleichung in dem Ausdrucke für die Volumenergie, so erhält man

$$-RT\int_{p_1}^{p_2} i\frac{dp}{p}.$$

---

[1]) Vergl. Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 828. Die letzte Formel S. 829 enthält einen Fehler.

Dies muss gleich der ihm entsprechenden elektrischen Energie, also $2\varepsilon_0 E$ sein, wo E die elektromotorische Kraft der Kette ist, also

$$2\varepsilon_0 E = -RT\int_{p_1}^{p_2} i\frac{dp}{p}.$$

Im Falle vollständiger Dissociation des Chlorzinks ist $i = 3$ zu setzen, und unter dieser Voraussetzung lässt sich die Integration obiger Gleichung sofort ausführen. Man erhält

$$2\varepsilon_0 E = 3RT\, ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\text{oder}\quad E = \frac{3}{2}\frac{RT}{\varepsilon_0} ln\frac{p_1}{p_2} \tag{19}$$

In dieser Formel ist zu beachten, dass sich p_1 und p_2 nicht auf den partiellen osmotischen Druck der Kationen, sondern auf den gesamten osmotischen Druck der Lösungen beziehen. Da aber obige Formel nur für den Fall der vollständigen Dissociation des Chlorzinks gilt, so ist unter dieser Annahme das Verhältnis zwischen dem gesamten osmotischen Drucke in beiden Lösungen und dem partiellen osmotischen Drucke der Kationen gleich. Sie stimmt also mit unserer früheren Formel vollständig überein. Ich will noch darauf aufmerksam machen, dass sich diese Methode in allen Fällen, wo die Dissociation keine vollständige ist, nicht gut anwenden lässt. Die Integration des Ausdrucks für die osmotische Energie lässt sich nicht leicht ausführen, weil der Wert von i als Funktion von p kein einfacher ist. Bei der Anwendung der Methode auf Ketten mit ziemlich löslichem Depolarisator stösst man auf noch grössere Schwierigkeiten. Andererseits ist meine Ableitung der Formeln (16) und (18), worin bloss die Summe der Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle der heterogenen Bestandteile der Kette in Betracht kommt, ganz allgemein.

Die Energiemethode aber besitzt den grossen Vorteil, dass sie nur mit den nach dem Stromdurchgange bewirkten schliesslichen Änderungen zu thun hat. Überlegt man die obige Ableitung der Formel (19), so ist es klar, dass für den allgemeinen Fall, wo das Zink durch irgend ein Metall, dessen Wertigkeit n_s ist, das Chlorzink durch ein lösliches Salz dieses Metalls, welches in n_i Bestandteile dissociiert, und der Depolarisator durch irgend ein sehr schwer lösliches Salz, das mit dem löslichen Salze das Anion gemeinsam hat, ersetzt sind, die elektromotorische Kraft durch die sehr einfache Formel:

$$E = \frac{n_i}{n_t} \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p_1}{p_2},$$

oder $$E = \frac{n_i}{n_t} \, 0{\cdot}860 \, T \ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt} \qquad (20)$$

gegeben ist.

Eine Anzahl interessanter Schlüsse lassen sich nach Ostwalds Vorgange[1]) aus dieser Formel ziehen. Es folgt aus ihr:

Schaltet man zwei ähnliche Elemente, jedes aus einer Elektrode erster und einer Elektrode zweiter Art gebildet, von verschiedener Konzentration gegeneinander, so hängt die elektromotorische Kraft dieser Kette, so lange die Löslichkeit des Depolarisators im Vergleich zu der Konzentration der Elektrolyten zu vernachlässigen ist, nur

1. von dem relativen, nicht von dem absoluten Betrage der (Kation-) Konzentration der Elektroden erster Art;

2. von der Wertigkeit der Elektroden erster Art;

3. von der Anzahl der Bestandteile, in die das lösliche Salz zerfällt, ab.

Sie ist andererseits ganz und gar unabhängig von der Wertigkeit der Elektroden zweiter Art und von dem Depolarisator.

Dass unsere allgemeine Formel (16) auch zu denselben Schlussfolgerungen führt, soll nun bewiesen werden. Dass beide Formeln für $n_i = 3$ und $n_t = 2$ (Kalomel-Element) miteinander übereinstimmen, haben wir oben gesehen. Denken wir uns zunächst das Quecksilber und das Kalomel durch ein zweiwertiges Metall und sein sehr schwer lösliches Chlorid (leider giebt es keins, Chlorblei ist zu löslich) ersetzt. Nach dem Obigen sollte die elektromotorische Kraft unverändert bleiben. Nach Formel (16) ist sie aber gleich

$$E = 0{\cdot}860 \, T \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{p_1}{p_2} + \frac{1}{2} \ln \frac{p''}{p'} \right\} 10^{-4} \text{ Volt}$$

zu setzen, was auf den ersten Blick nicht mit der entsprechenden Formel (17) für die Kalomel-Elemente übereinstimmt. Es ist aber daran zu erinnern, dass MCl_2 nach dem Schema

$$M \times Cl \times Cl = s^3$$

dissociiert, woraus p' nach der Formel

$$p'(2p' + 2p_1)^2 = s^3,$$

oder mit Vernachlässigung von p' im Vergleich zu p_1

$$p' = \frac{s^3}{4p_1^2}$$

---

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie. (2. Aufl.) II, 1, 829.

zu berechnen ist. Ebenso erhält man für p''

$$p'' = \frac{s^3}{4\,p_2^2},$$

woraus

$$\frac{p''}{p'} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^2,$$

was in obige Formel für E substituiert, wieder die Formel (18) der Kalomel-Kette ergiebt.

Die Valenz der Elektrode zweiter Art hat demgemäss keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft.

Die Valenz aber der Elektrode erster Art hat einen grossen Einfluss. Denken wir uns das Zink und Chlorzink durch ein einwertiges Metall und sein lösliches Chlorid oder Bromid ersetzt. Dabei wird $n_e = 1$ und $n_i = 2$, wodurch sich nach Formel (20) die elektromotorische Kraft nach der Formel

$$E = 2 \times 0{\cdot}860\, T ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt} \tag{21}$$

ergiebt. Nach der allgemeinen Formel (16) andererseits ist sie gleich

$$E = 0{\cdot}860\, T \left\{ ln \frac{p_1}{p_2} + ln \frac{p''}{p'} \right\} 10^{-4} \text{ Volt.} \tag{21a}$$

In diesem Falle ist p' offenbar aus der Gleichung (Depolarisator binär)

$$p'(p' + p_1) = s^2$$

zu berechnen, oder

$$p' = \frac{s^2}{p_1}.$$

Daraus folgt offenbar

$$\frac{p''}{p'} = \frac{p_1}{p_2},$$

was in obiger Gleichung für E wieder zu Gleichung (21) führt. Die allgemeine Formel (16) stimmt also hier mit (20) vollständig überein.

Betrachten wir endlich den Einfluss der Anzahl der Bestandteile, in welche das lösliche Salz dissociiert. Ersetzen wir z. B. das Chlorzink durch Zinksulfat, wobei n_i gleich 2 statt 3 zu setzen ist. Selbstverständlich muss gleichzeitig das schwer lösliche Chlorid durch ein schwer lösliches Sulfat ersetzt werden. Wir haben auch hier zwei Fälle zu betrachten, je nachdem die Elektrode zweiter Art einwertig oder zweiwertig ist, z. B. je nachdem man Quecksilberoxydulsulfat oder Bleisulfat als Depolarisator anwendet. Nach (20) muss die elektromotorische Kraft in beiden Fällen gleich sein, und zwar nach der Formel

$$E = 0{\cdot}860\, T\; ln \frac{p_1}{p_2} \times 10^{-4} \text{ Volt} \tag{22}$$

gegeben.

Für den ersten Fall (Elektrode zweiter Art einwertig), geht (16) in

$$E = 0{\cdot}860\,T\left\{\frac{1}{2}\,ln\,\frac{p_1}{p_2} + ln\,\frac{p''}{p'}\right\} \times 10^{-4} \text{ Volt}$$

über. Um p' zu berechnen, haben wir uns zu erinnern, dass Hg_2SO_4 nach dem Schema

$$Hg \times Hg \times SO_4 = s^3$$

dissociiert, und jedem Zn-Ion nur ein SO_4-Ion entspricht. Demnach ist p' aus der Gleichung

$$p' \times p' \times (p' + p_1) = s^3$$

zu berechnen, woraus $$p' = \left(\frac{s^3}{p_1}\right)^{\frac{1}{2}}$$

und folglich $$\frac{p''}{p'} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ist, was in der Gleichung für E substituiert mit (22) übereinstimmt.

Für den zweiten Fall gilt die Gleichung

$$E = 0{\cdot}860\,T\left\{\frac{1}{2}\,ln\,\frac{p_1}{p_2} + \frac{1}{2}\,ln\,\frac{p''}{p'}\right\} \times 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Da aber hier $Pb \times SO_4 = s^2$ bleiben muss, so ist leicht zu sehen,

dass $$\frac{p''}{p'} = \frac{p_1}{p_2},$$

was in obige Gleichung substituiert, wieder zu (22) führt.

Man sieht demgemäss, dass die Formeln (16) und (20) unter der Voraussetzung vollständiger Dissociation durchweg völlig miteinander übereinstimmen. Die speziell abgeleiteten Formeln (18), (21) und (22) gelten aber ganz allgemein, wenn auch diese Bedingung nicht statthat, weil sie sich aus der ganz allgemeinen Gleichung (16) ableiten lassen. Besonders muss betont werden, dass sich darin p_1 und p_2 auf die Kationkonzentration der Elektrode erster Art und nicht auf den gesamten osmotischen Druck resp. Konzentration beziehen.

Aus den obigen Betrachtungen folgt speziell:

1. Man kann das Quecksilber und Quecksilberchlorür der Kalomel-Zinkkette durch Silber und Chlorsilber ersetzen, ohne dass sich die elektromotorische Kraft ändert.

2. Man kann anstatt Chlorzink eben so gut Bromzink oder Jodzink verwenden, wobei der Depolarisator ein schwer lösliches Bromid resp. Jodid sein muss, ohne dass sich die elektromotorische Kraft ändert.

3. Das Zink und Chlorzink können durch Kadmium und Chlorkadmium ersetzt werden, ohne dass sich die elektromotorische Kraft ändert.

4. Ersetzt man andererseits das Zink und Chlorzink durch Thallium und Chlorthallium, so muss die elektromotorische Kraft eine bedeutende Grösse sein und zwar nach Formel (21) zu berechnen.

5. Ersetzt man das Chlorzink durch Zinksulfat, wobei schwer lösliche Sulfate als Depolarisatoren zu verwenden sind, so muss die elektromotorische Kraft kleiner sein, und zwar nach Formel (22) zu berechnen. Überdies ist es einerlei, ob man Quecksilberoxydulsulfat oder Bleisulfat als Depolarisator verwendet.

6. Braucht man als Depolarisator ein Salz, dessen Löslichkeit nicht zu vernachlässigen ist, z. B. Chlorthallium, dann sind Abweichungen von den Formeln zu erwarten, und zwar in dem Sinne, dass die elektromotorische Kraft kleiner als die berechnete ausfällt. Um die elektromotorische Kraft dieser Ketten richtig zu berechnen, muss man auf die allgemeine Formel (16) resp. (17) zurückgehen und p' und p'' nach der Formel des zweiten Löslichkeitsprinzips bestimmen.

Experimentelle Prüfung.

Ich habe diese interessanten und oft überraschenden Folgerungen der Theorie untersucht und teile die Ergebnisse meiner Messungen sogleich mit. Die Ketten, die sich für diese Messungen als die bequemsten herausstellten, sind ähnlich denjenigen, welche Herr Nernst in seinen Versuchen brauchte. Da sämtliche Ketten im Thermostaten bei 25° gemessen wurden, war es nötig, Kontakte mit den Amalgam-Elektroden mittels besonderer enger Glasröhrchen, in die Platindrähte eingeschmolzen waren, herzustellen (Fig. 6). Zwei Paar solcher Ketten wurden stets nebeneinander montiert, wodurch man vier verschiedene Kettenkombinationen messen konnte, deren Mittelwerte in den folgenden Tabellen mitgeteilt sind. Vorgängige Sättigung der Lösung mit dem Depolarisator war hier nicht nötig. Nachdem das Amalgam und die Lösung in die Kette gebracht waren, wurde so viel von dem schwerlöslichen Salze in den entsprechenden Schenkel der Kette hineingegeben, dass die Elektroden damit hinreichend überschichtet waren. Schliesslich wurden die Ketten mit in Paraffin ausgekochten Korken verschlossen.

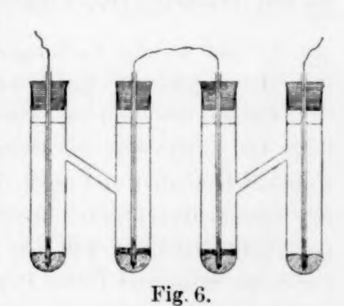


Fig. 6.

Um mit Silberhalogenelektroden konstante und sichere Resultate zu erhalten, müssen die Elektroden besonders behandelt werden. Zunächst bereitet man die Elektroden nach der schon S. 597 beschriebenen Methode. Alsdann werden sie elektrolytisch mit einer Schicht von Halogensilber bedeckt, indem man sie erst als Anode, dann als Kathode und endlich wieder als Anode bei der Elektrolyse eines Halogensalzes oder Säure verwendet. Dadurch erhält man eine sehr schöne Schicht von Chlorsilber oder Bromsilber etc. auf der ganzen Elektrode. Dazu muss man reine Präparate benutzen; elektrolysiert man z. B. Bromkalium, welches etwas Chlorkalium enthält, so wird neben dem Bromsilber etwas Chlorsilber gebildet, welches eine viel grössere Löslichkeit als das Bromsilber besitzt, wodurch eine zu grosse Anzahl Ag-Ionen in Lösung gehen würden. Man kann auch die Elektroden mit einer Schicht von Halogensilber bedecken, dadurch, dass man sie einfach in Chlor- resp. Bromwasser eintaucht, doch geben solche Elektroden nicht so übereinstimmende Resultate wie die elektrolytisch bereiteten. Das Licht scheint keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft auszuüben. Man kann die Elektroden bei sorgfältiger Behandlung mehrmals brauchen. Wenn sie nicht gebraucht werden, sollen sie in destilliertem Wasser stehen. Ich füge noch hinzu, dass man mit sorgfältig bereiteten Elektroden elektromotorische Kräfte erhält, die eben so konstant, in einzelnen Fällen sogar noch konstanter sind, als die mit Amalgam-Elektroden gewonnenen.

Die Konzentration beider Elemente habe ich durchweg im Verhältnisse von eins zu zehn gewählt. Sie wurde von 0·2- bis zu 0·001-normal variiert. Das Verhältnis $\frac{p_1}{p_2}$ ist immer gleich $\frac{k_1}{k_2}$ berechnet, worin k_1 und k_2 die Leitungsvermögen der betreffenden Lösungen nach den Messungen von Kohlrausch sind.

Gehen wir nun zu den experimentellen Resultaten über. In Tabelle 19 finden sich die Resultate von zwei gegeneinander geschalteten Kalomelelementen und auch von ähnlichen, in denen das Quecksilber und das Quecksilberchlorür durch Silber und Chlorsilber ersetzt sind. Bequemlichkeitshalber will ich im Folgenden die Ketten kurz mit ihrem löslichen Salze und ihrem Depolarisator bezeichnen, z. B. Kalomelelement als $ZnCl_2$-$HgCl$, das oben mit Zink und Silber gebildete Element als $ZnCl_2$-$AgCl$ etc. bezeichnen. Die Tabelle ist ohne weiteres verständlich. Jede Zahl ist der Mittelwert aus vier verschiedenen Ketten; die elektromotorische Kraft der $ZnCl_2$-$HgCl$-Ketten erreicht eine halbe bis eine Stunde nach der Herstellung des Elements einen konstanten Wert, die der $ZnCl_2$-$AgCl$-Ketten nach einigen Minuten.

Tabelle 19.

Elektromotorische Kraft von $ZnCl_2$-$HgCl$- und $ZnCl_2$-$AgCl$-Ketten (25°).

Konzentration des $ZnCl_2$	Beob. elektrom. Kraft $ZnCl_2$ - $HgCl$	Berechn. elektrom. Kraft $ZnCl_2$ - $AgCl$	Berechn. elektrom. Kraft aus Formel (18)
0·2 —0·02	0·0785	0·0765	
	0·0789	0·0770	0·0797
0·1 —0·01	0·0810	0·0779	
	0·0790	0·0782	0·0818
0·02—0·002	0·0847	0·0840	
	0·0839	0·0845	0·0844
0·01—0·001	0·0845	0·0844	
	0·0877	0·0850	0·0853

Angesichts des Versuchsfehlers, der, wie man sieht, etwa 0·001 bis 0·002 Volt beträgt, ist die Übereinstimmung als eine sehr zufriedenstellende anzusehen. Nicht nur stimmen die $ZnCl_2$-$HgCl$- und $ZnCl_2$-$AgCl$-Ketten durchweg miteinander, wodurch Schluss 1. bestätigt wird, sondern auch die Übereinstimmung beider mit den berechneten Werten ist eine sehr gute. Es ist aber zu beachten, dass die elektromotorische Kraft nicht vollständig unabhängig von der Konzentration des Chlorzinks ist; sie nimmt mit zunehmender Verdünnung etwas zu. Dies steht aber in völligem Einklange mit der Theorie, wenn man die gleichzeitige Zunahme der Dissociation des Chlorzinks (welche z. B. von 69 % bei 0·2- zu 96 % bei 0·001-normal zunimmt) in Betracht zieht. Die berechneten Werte zeigen deutlich den Einfluss dieser Zunahme, und die gute Übereinstimmung des beobachteten Wertes mit ihnen ist ein guter Beweis dafür, dass es sich hier nur um die Ionen, — nicht Gesamtkonzentration handelt.

In Tabelle 20 gebe ich die Resultate der Messungen, die ich um Schluss 2 zu prüfen ausgeführt habe. Da es keine Bestimmungen der Leitfähigkeit des Bromzinks giebt, habe ich mit Rücksicht auf seine grosse Ähnlichkeit mit Chlorzink, dafür denselben Dissociationswert benutzt wie in der vorigen Rechnung. Ausser den Versuchen mit $ZnBr_2$-$HgBr$-Ketten habe ich auch eine zweite Reihe Versuche mit $ZnBr_2$-$AgBr$-Ketten ausgeführt, um Schluss 1 noch weiter zu prüfen. Diese letzten Ketten waren äusserst konstant; sie zeigten tagelang hindurch Schwankungen von kaum 0·001 Volt.

Wie man sieht, findet Schluss 2, wie auch Schluss 1 wieder eine vortreffliche Bestätigung. Ein Vergleich der zweiten und dritten Spalte mit denselben Spalten in Tabelle 19 lehrt, dass die elektromotorische Kraft dieser vier verschiedenen Arten Ketten durchschnittlich kaum

0·001 Volt voneinander oder von dem theoretischen Werte abweichen, sicherlich eine sehr befriedigende Bestätigung der Theorie.

Tabelle 20.

Elektromotorische Kraft von $ZnBr_2$-$HgBr$- und $ZnBr_2$-$AgBr$-Ketten.

Konzentration des $ZnBr_2$	Beob. elektrom. Kraft $ZnBr_2$-$HgBr$	Beob. elektrom. Kraft $ZnBr_2$-$AgBr$	Berechn. elektrom. Kraft nach Formel (18)
0·2—0·02	0·0797 0·0789	0·0793	0·0797
0·1—0·01	0·0795 0·0820	0·0802	0·0818
0·02—0·002	0·0863 0·0856	0·0852	0·0844
0·01—0·001	0·0866 0·0859	0·0858	0·0853

Die Versuche, in denen ich Zink durch Kadmium ersetzte, bieten besonderes Interesse. In Tabelle 21 Spalte 2, finden sich die Resultate mit $CdCl_2$-$HgCl$-Ketten, die die Mittel aus Messungen sechs bis acht verschiedener Ketten repräsentieren. In Spalte 3 gebe ich auch eine zweite Reihe Messungen von $CdCl_2$-$AgCl$-Ketten, die ich ausgeführt habe, um mich zu überzeugen, dass die Nichtübereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten, auf die ich bei $CdCl_2$-$HgCl$-Ketten sogleich stiess, nicht von blossen Versuchsfehlern herrührte, sondern von einer thatsächlichen Differenz.

Da Kohlrausch die Leitfähigkeit von Chlorkadmium nicht untersucht hat, habe ich in der Rechnung Formel (18) die von Grotrian und Wershofen[1]) dafür erlangten Werte benutzt.

Tabelle 21.

Elektromotorische Kraft von $CdCl_2$-$HgCl$ und $CdCl_2$-$AgCl$-Ketten.

Konzentration des $CdCl_2$	Beob. elektrom. Kraft $CdCl_2$-$HgCl$	Beob. elektrom. Kraft $CdCl_2$-$AgCl$	Berechn. elektrom. Kraft
0·2 —0·02	0·0584	0·0576	0·0657
0·1 —0·01	0·0634	0·0621	0·0695
0·02—0·002	0·0747	0·0760	0·0771
0·01—0·002	0·0801	0·0794	0·0794

Dass die berechneten Werte (Spalte 4) etwas verschieden von den mit Chlorzink erhaltenen sind, ist nicht überraschend, weil bekanntlich Chlorkadmium ganz abnorm wenig dissociiert ist, wodurch das Verhältnis

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie. (2. Aufl.) II, 1. 768.

der Dissociation bei verschiedenen Konzentrationen ein anderes sein kann, wie bei Chlorzink. Sie ist durchweg bedeutend kleiner. Ich erwartete aber, dass die beobachteten elektromotorischen Kräfte mit den berechneten Werten übereinstimmen würden. Man sieht aus der Tabelle, dass dies nur im Falle der verdünnteren Lösungen stattfindet. Die ersten zwei Ketten gaben elektromotorische Kräfte, die ganz beträchtlich (bis auf 0·08 Volt) von den berechneten abweichen, weit jenseits der Grenzen der Versuchsfehler. Wiederholte Messungen gaben immer dasselbe Resultat, und wie man sieht, zeigten die $CdCl_2$-$AgCl$-Ketten ganz dieselben Abweichungen.

Die Erklärung für diese Differenz ist aber leicht zu finden. Es ist klar, dass entweder die wirkliche Anzahl Cd-Ionen in der konzentrierteren Lösung kleiner, oder in der verdünnteren Lösung grösser ist, als die aus der Leitfähigkeit berechnete, um die niedrigere beobachtete E zu bedingen. Dass die letzte Vermutung unzulässig ist, lässt sich ohne weiteres sehen. Die erstere Möglichkeit also ist von vornherein sehr denkbar. Nehmen wir an, dass Chlorkadmium in der konzentrierten Lösung nicht nur in Cd- und Cl-Ionen, sondern auch in $CdCl$- und Cl-Ionen dissociiert. Sämtliche Ionen sind an der Leitfähigkeit beteiligt; die $CdCl$-Ionen aber in keiner Weise an der elektromotorischen Kraft. Da nun mit zunehmender Verdünnung die Dissociation ohne Zweifel mehr und mehr vollständig in drei Ionen vor sich geht, so ist es klar, dass in der ausführlich geschriebenen Formel (17)

$$E = 0{\cdot}860\, T \left\{ \tfrac{1}{2}\, ln \frac{p_1}{p_2} + ln \frac{p''}{p'} \right\} 10^{-4} \text{ Volt}$$

das Verhältnis $\frac{p_1}{p_2}$ zwischen den Cd-Ionen in Wirklichkeit kleiner sein muss, als das aus der Leitfähigkeit berechnete. Das Verhältnis $\frac{p''}{p'}$ wird offenbar unter dieser Voraussetzung auch kleiner, weil in dem Ausdrucke $p' = \frac{s^2}{p_1}$, mittels dessen p' bestimmt wird, p_1 (die gesamte Anzahl Cl-Ionen) kleiner, also p' grösser wird. In beiden Fällen bedingt also eine beträchtliche Dissociation des konzentrierten Chlorkadmiums in zwei Ionen einen kleineren Wert für die elektromotorische Kraft, als ihn Leitfähigkeitsmessungen liefern müssten. Für verdünnte Lösungen aber, wo bedeutende Mengen von $CdCl$-Ionen nicht anzunehmen sind, giebt die Leitfähigkeit ein richtiges Mass der wirklichen Dissociation und folglich darf man einer Übereinstimmung zwischen den berechneten, und beobachteten Werten entgegensehen. Dass dieser Schluss durch unsere Resultate bestätigt wird, haben wir schon gesehen.

Wir haben hierin ein sicheres Anzeichen, dass Chlorkadmium in konzentrierten Lösungen ganz beträchtlich in $CdCl$- und Cl-Ionen dissociiert. Auch ist Herr Noyes in seinen Versuchen über den Einfluss des Chlorkadmiums auf die Löslichkeit des Thalliumchlorürs zu demselben Schlusse gelangt. Auch finde ich diesen Schluss weiterhin bestätigt, wenn ich die aus Leitfähigkeitsmessungen [1]) berechneten Werte für die Dissociation des Chlorkadmiums mit den aus Gefrierpunktsmessungen [2]) berechneten vergleiche. Ein Blick auf folgende Tabelle zeigt bei den stärkeren Lösungen ganz enorme Differenzen zwischen den nach diesen zwei Methoden berechneten Werten. Mit zunehmender Verdünnung nehmen aber die Differenzen schnell ab, so zwar, dass sie von 16 % bei 0·2-normal auf 5 % bei 0·01-normal gefallen sind.

Tabelle 22.

Dissociation des $CdCl_2$ aus Leitfähigkeits- und Gefrierpunkts-Messungen.

Konzentration	Dissociation aus Leitfähigkeit	Dissociation aus Gefrierpunkt
0·2	35·7	52·0 [3])
0·1	43·6	59·0 [3])
0·02	64·5	72·4
0·01	71·6	76·8
0·002	86·8	80·9

Dass aber diese zwei Methoden zu nicht übereinstimmenden Werten führen müssen, ist eine notwendige Folge, wenn das Chlorkadmium teilweise in zwei, teilweise in drei Ionen dissociiert, wie man sich leicht überzeugen kann. Ich kann hier nicht weiter auf diesen Gegenstand eingehen, da er unserem gegenwärtigen Zwecke zu fern liegt, möchte aber darauf aufmerksam machen, dass wir hier neben der Leitfähigkeitsmethode, die uns den Gesamtgehalt an Ionen, und der Gefrierpunktsmethode, die uns die Gesamtheit der Molekelgattungen kennen lehrt, in dieser elektromotorischen Methode ein Mittel, speziell die Kationkonzentration einer Lösung zu bestimmen, besitzen, von dem ich annehme, dass es bei der Lösung verschiedener den obigen verwandten Probleme wichtige Dienste leisten wird.

[1]) Grotrian und Wershofen: Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 768. Als μ_∞ bei 18° des Chlorkadmiums habe ich 216 angenommen. Man extrapoliert den Grenzwert des Kadmiumnitrats gleich $\mu_\infty = 209$, woraus mit den Wanderungsgeschwindigkeiten des NO_3 und Cl bei 18° gleich 59 resp. 62·4 (Lehrbuch S. 674) der oben gegebene Wert direkt folgt.

[2]) Jones, diese Zeitschr. **11**, 542.

[3]) Extrapoliert; die übrigen Werte sind interpoliert.

Kehren wir jetzt zu der weiteren Prüfung der aus S. 629 gezogenen Schlüsse zurück. Nach 4. sollte Ersatz des Zinks durch ein einwertiges Metall eine bedeutende Zunahme der elektromotorischen Kraft bedingen. Das einzige einwertige Metall, das ein genügend lösliches Chlorid bildet und als Elektrode gebraucht werden kann, ist Thallium. Für Lösungen bereitete ich eine gesättigte Lösung von Chlorthallium bei 25°, welche nach Absetzen des überschüssigen festen Salzes auspipettiert und zum Teil bis auf ein Halb, ein Zehntel und ein Zwanzigstel ihrer Konzentration verdünnt wurde. Als Depolarisator wurde Kalomel verwendet. Die Resultate sind in folgender Tabelle gegeben. Die in letzter Spalte berechneten Werte sind nach Formel (21) berechnet, indem die Dissociation der vier Thalliumchlorürlösungen als 91·3, 95, 98 und 100 angenommen sind[1]).

Tabelle 23.

Elektromotorische Kraft von *TlCl-HgCl*-Ketten.

Konzentration des *TlCl*	Beobachtete elektrom. Kraft	Berechnete elektrom. Kraft
0·0161–0·00161	0·102	0·114
0·008 –0·0008	0·100	0·115
0·0161–0·008	0·0328	0·033

Dass die elektromotorische Kraft bedeutend höher als die mit den zweiwertigen Zink- und Kadmiumelektroden erhaltene ist, ist zweifellos bewiesen. Sie nimmt von etwa 0·08 Volt bis 0·10 Volt zu. Die doppelte elektromotorische Kraft ist natürlich nicht zu erwarten, weil gleichzeitig mit der Abnahme der Valenz n_ε um die Hälfte die Anzahl der Dissociationsprodukte des löslichen Salzes um ein Drittel abnimmt.

Die Übereinstimmung mit dem berechneten Werte von E ist nur eine annähernde. Ich denke aber, dass dies zum grössten Teil auf Versuchsfehler zurückzuführen ist, weil die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen an diesen Ketten viel grösser waren, als die der an den früheren gemachten (0·003—0·006 Volt); ausserdem zeigten einzelne Ketten sehr unregelmässige Werte, und Erschütterungen der Oberfläche des Amalgams bedingten grosse Sprünge in der elektromotorischen Kraft. Die Ursache dieser Unregelmässigkeiten sind ohne Zweifel auf die Bildung von Thalliumhydrat zurückzuführen, weil wir hier Thallium-Amalgam in Berührung mit einer sehr verdünnten Thalliumlösung haben, die

[1]) Die letzten drei Werte sind geschätzt und sind folglich nur als annähernd richtig anzusehen.

viel mehr Thalliumionen aufzunehmen fähig ist[1]). Es ist gerade in der verdünnten Lösung, dass die Bildung von Thalliumhydrat am leichtesten vor sich geht, was die beobachtete Verminderung der elektromotorischen Kraft erklären könnte. In der dritten untersuchten Kette, wo die Konzentrationen nur im Verhältnisse von eins zu zwei stehen, ist die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten eine genügende. Alles in allem kann man also den Schluss 4 als durch den Versuch praktisch bestätigt ansehen.

Wir wollen nun den Einfluss der Elektrolyte untersuchen. Ersetzen wir das Chlorzink, das in drei Teile dissociiert, durch Zinksulfat, das in nur zwei Teile dissociiert, so sollte nach 5 (S. 629) die elektromotorische Kraft viel kleiner werden. Zunächst habe ich Bleisulfat als entsprechend schwerlösliches Sulfat (Depolarisator) verwendet. Die elektromotorische Kraft dieser Kette war stets unmittelbar nach der Herstellung zu klein; sie nahm mit der Zeit ziemlich regelmässig zu und erreichte nach ungefähr einer Stunde einen konstanten Wert, der zwischen einigen Tausendstel Volt hin und her schwankte. Die elektromotorische Kraft war aber keineswegs so konstant als die der Kalomelkette.

Die Ursache ihrer regelmässigen Zunahme während der ersten Stunde liegt wahrscheinlich an der grösseren Löslichkeit des Bleisulfats, wobei der Sättigungszustand derselben erst nach einiger Zeit erreicht wird. Die berechneten Werte von E in folgender Tabelle sind nach Formel (22) mit Benutzung von Kohlrauschs Zahlen für die Leitfähigkeit des Zinksulfats erlangt.

Tabelle 24.

Elektromotorische Kraft von $ZnSO_4$-$PbSO_4$-Ketten.

Konzentration des $ZnSO_4$	Beobachtete elektrom. Kraft	Berechnete elektrom. Kraft
0·2 —0·02	0·0421 0·0433	0·0453
0·1 —0·01	0·0436 0·0445	0·0471
0·02—0·002	0·0519 0.0525	0·0500

Die elektromotorische Kraft ist, wie man sieht, viel kleiner, und zwar von etwa 0·079 Volt bis auf 0.043 (0·2-normal) gesunken, was auf die Anzahl der Dissociationsprodukte des Zinksulfats zurückzuführen ist. Ein Blick auf Tabelle 23 lehrt, dass im Vergleich mit den obigen

[1]) Vergl. S. 602.

Werten, die mit dem einwertigen Thallium erhaltenen praktisch doppelt so gross sind, wie es die Theorie verlangt. Die Übereinstimmung mit den berechneten Werten ist ziemlich gut.

Um einen weiteren Beweis für die Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von dem Depolarisator zu erbringen, habe ich Versuche mit Quecksilberoxydulsulfat ausgeführt, d. h. Ketten, die eigentlich nichts anderes als zwei gegeneinander geschaltete Clarkelemente sind. Leider aber habe ich wegen der Tendenz des Quecksilberoxydulsulfats, in Berührung mit Wasser in basisches Salz überzugehen, nur annähernde Werte erhalten. Sämtliche drei verschiedenen (S. 595) Präparate, die ich brauchte, gaben ebenso schwankende Werte; mit der Zeit nimmt die elektromotorische Kraft stark ab. Der obere Teil der Hg_2SO_4-Schicht ward nach einiger Zeit immer gelblich. Ich gebe demgemäss nur die Grenzwerte meiner Beobachtungen; die Zahlen sind Mittel aus Messungen von sechs verschiedenen Ketten, die erste aus Messungen nach ungefähr einer Stunde, die letzte vierundzwanzig Stunden nach Herstellung des Elements.

Tabelle 25.

Elektromotorische Kraft von $ZnSO_4$-Hg_2SO_4-Ketten.

Konzentration des $ZnSO_4$	Beobachtete elektrom. Kraft	Berechnete elektrom. Kraft
0·2—0·02	0·047—0·034	0·045
0·1—0·01	0·045—0·033	0·047

Die ersteren Werte stimmen gut mit den berechneten und mit den mit Bleisulfat erhaltenen, wodurch Schluss 5 (S. 629), wieder bestätigt wird. Dass eine Nebenreaktion (basische Salzbildung) die Ursache der Abnahme der elektromotorischen Kraft dieser Elemente ist, ist höchst wahrscheinlich. Dass andererseits das Clarkelement selbst so ausserordentlich konstant ist, ist wahrscheinlich auf die gesättigte Zinksulfatlösung zurückzuführen, in der die Tendenz in basisches Salz überzugehen viel schwächer auftritt als in den von mir gebrauchten verdünnten.

In sämtlichen bis jetzt untersuchten Ketten haben wir den Depolarisator so gewählt, dass im Vergleich zu der Konzentration des löslichen Salzes seine eigene Löslichkeit zu vernachlässigen war und also die speziellen Formeln auf ihn Anwendung fanden. Wir wollen nun einen Fall untersuchen, in dem der Depolarisator ziemlich löslich ist, wo dann zu erwarten ist, dass Abweichungen von den früheren beobachteten Werten eintreten müssen, und dies in dem Sinne, dass die be-

obachteten elektromotorischen Kräfte kleiner sind. Als schwerlösliches Salz ist Thalliumchlorür sehr geeignet. In diesen Versuchen wurde das Chlorzink zuvor mit Thalliumchlorür gesättigt wie im vorigen Abschnitte, ehe die Ketten zusammengestellt wurden. Es war in diesem Falle auch nötig, die Zink-Elektroden in Chlorzink und die Thallium-Elektroden in $TlCl$-$ZnCl_2$ in verschiedenen Rohren einzusetzen, um Ausscheidung von Thallium auf den Zinkelektroden zu vermeiden. Dazu benutzte ich zwei H-Röhren, die mit einem kleinen Rohr verbunden waren. Die elektromotorische Kraft dieser Ketten war sehr konstant. Die Resultate sind in der zweiten Spalte folgender Tabelle gegeben. In der dritten Spalte befinden sich wieder die nach Formel (18) berechneten Werte für E.

Tabelle 26.

Elektromotorische Kraft von $ZnCl_2$-$TlCl$-Ketten bei 25°.

Konzentration des $ZnCl_2$	Beobachtete elektrom. Kraft	Berechn. elektr. Kraft nach (18)	$\frac{1}{2}\frac{RT}{\varepsilon_0} ln \frac{p_1}{p_2}$	$\frac{RT}{\varepsilon_0} ln \frac{p''}{p'}$	Summa
0·2 —0·02	0·0679	0·0797	0·0266	0·0431	0·0697
0·1 —0·01	0·0615	0·0818	0·0272	0·0348	0·0620
0·02—0·002	0·0441	0·0844	0·0281	0·0124	0·0405
0·01—0·001	0·0339	0·0853	0·0284	0·0066	0·0350

Schon bei der grössten Konzentration bemerkt man von den früheren (Spalte 3) bedeutend und zwar in der erwarteten Richtung abweichende Werte. Die Abweichungen nehmen mit abnehmender Konzentration des Chlorzinks sehr schnell zu, was auch a priori zu erwarten war, weil, wie wir im ersten Teile dieser Arbeit gesehen haben, die Löslichkeit des Thalliumchlorürs sehr schnell mit abnehmendem Zusatz von Chlorzink zunimmt, wodurch die Bedingung, unter welcher Formel (18) abgeleitet war, nämlich, dass die Löslichkeit des Depolarisators gegenüber der Konzentration des zugesetzten Salzes zu vernachlässigen sein müsse, weniger und weniger erfüllt wird. Obgleich diese Kette genaue Ähnlichkeit mit der Kalomelkette hat, gilt doch Formel (18) nicht mehr. Wir müssen die allgemeine Formel (17) in Anwendung bringen, um ihre elektromotorische Kraft zu berechnen. In der ersten Spalte gebe ich den Wert für $\frac{1}{2}\frac{RT}{\varepsilon_0} ln \frac{p_1}{p_2}$, der die Differenz der einzelnen Potentialdifferenzen zwischen den zwei Elektroden erster Art ausdrückt; in der fünften Spalte findet sich der Wert von $\frac{RT}{\varepsilon_0} ln \frac{p''}{p'}$, der derjenige Teil der gesamten elektromotorischen Kraft ist, der von den Elektroden zweiter Art abhängt. p' und p'' sind einzeln aus der Formel (5) berechnet, in der ich $a_0 = 91{\cdot}3$ und a_1 gleich dem aus Kohlrauschs

Leitfähigkeitsmessungen berechneten Werte für die Dissociation des Chlorzinks gesetzt habe.

Die Zahlen sind sehr belehrend. Aus Spalte 4 geht hervor, dass derjenige Teil der gesamten elektromotorischen Kraft, der aus den Elektroden erster Art stammt, praktisch unabhängig von der Konzentration ist; im Gegenteil hängt derjenige Teil, der aus den Elektroden zweiter Art stammt, in hohem Masse davon ab. Es ist leicht zu sehen, dass sie sich mit abnehmender Konzentration dem Grenzwerte Null, mit zunehmender Konzentration dem Werte $\frac{RT}{\varepsilon} ln \frac{p_1}{p_2} = 0{\cdot}0532$ Volt nähern. Die letzte Spalte giebt die Summe von Spalte 4 und 5, die den richtigen berechneten Wert von E repräsentiert. Die Übereinstimmung mit dem in Spalte 2 beobachteten Werte ist eine ausgezeichnete. Diese Versuchsreihe liefert vielleicht einen besseren Beweis als irgend eine andere für die Richtigkeit unserer Auffassung; nicht nur, dass wir voraussagen können, wann Abweichungen von unserer Formel zu erwarten sein werden, sondern wir können auch diese Abweichungen selbst viel genauer berechnen.

Es ist interessant zu untersuchen, welches Verhältnis zwischen der Löslichkeit des Depolarisators und der Konzentration des löslichen Salzes obwalten muss, damit unsere speziell entwickelten Formeln ohne Fehler anwendbar seien. Betrachten wir den letzten Fall.

Zunächst berechnen wir, wie gross der Fehler in p_1 resp. p_2 sein kann, ohne dass daraus für E ein grösserer Fehler als 0·001 Volt (was hier ungefähr die Grenze der Versuchsfehler ist) entsteht. Schreibt man Formel (18) kurz

$$E = Cln \frac{p_1}{p_2},$$

so findet man leicht nach Differentiation nach p_1 oder p_2 und Vereinfachung

$$\Delta E = C \frac{\delta p}{p},$$

worin ΔE die Änderung in E abgesehen von dem Zeichen durch eine Änderung δp in p bedeutet. Setzt man nun $\Delta E = 0{\cdot}001$ Volt, $C = 0{\cdot}0256$ (Wert bei 25°), so berechnet sich der zulässige maximal verhältnismässige Fehler in p gleich 0·039, oder mit anderen Worten, ein Fehler in p, der 4% nicht übersteigt, übt keinen bedeutenden Einfluss auf die elektromotorische Kraft aus.

Sei nun s die Löslichkeit des Depolarisators, p die Konzentration des zugesetzten Salzes und bequemlichkeitshalber vollständige Dissociation vorausgesetzt. Ist, wie in obigem Falle, der Depolarisator ein

binäres Salz, so haben wir

$$p' = \tfrac{1}{2}(\sqrt{p^2 + 4s^2} - p),$$

$$= \tfrac{1}{2}p\left\{\left(1 + \frac{4s^2}{p^2}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right\}.$$

Dieser Ausdruck wird nach Entwickelung nach dem binomischen Lehrsatz und Vereinfachung

$$p' = \frac{s^2}{p}\left(1 - \frac{s^2}{p^2} + \ldots\ldots\right).$$

Ist demgemäss $\frac{s^2}{p^2} \leq 0{\cdot}04$, so darf man $p' = \frac{s^2}{p}$ setzen, ohne einen Fehler grösser als 0·001 Volt in E zu machen, d. h. die spezielle Formel ist anwendbar.

In der oben untersuchten $ZnCl_2$-$TlCl$-Kette war für die konzentrierteste Kette $s = 0{\cdot}016$, $p = 0{\cdot}02$ zu setzen, woraus sich $\frac{s^2}{p^2} = 0{\cdot}6$ berechnet, folglich war die Ungültigkeit der Formel (18) von vornherein vorauszusehen. Offenbar werden nach obigem Ausdruck für p' die Abweichungen grösser und grösser, je grösser der Wert von $\frac{s^2}{p^2}$, d. h. je kleiner p wird, was wir sehr deutlich in Spalte 2, Tabelle 26 gesehen haben.

Als ein zweites sehr schönes Beispiel gebe ich das folgende. Die Löslichkeit des Thalliumbromürs habe ich (S. 649) gleich 0·0020 gefunden; daraus berechnet sich $\frac{s^2}{p^2} = \frac{0{\cdot}0020^2}{0{\cdot}02} = 0{\cdot}01$. Folglich ist Thalliumbromür als ein „schwer löslicher" Depolarisator anzusehen, so lange als die Konzentration des löslichen Bromids nicht weniger als etwa 0·02-normal beträgt, also die speziellen Formeln noch anwendbar sind. Ersetzt man demnach das Thalliumchlorür und Chlorzink in der vorigen Kette durch Thalliumbromür und Bromzink (0·2—0·02-normal), so ist dieselbe elektromotorische Kraft wie mit Quecksilberchlorür, oder Chlorsilber als Depolarisator, nämlich 0·0799 Volt zu erwarten. In der That fand ich für diese Kette 0·0792 Volt.

Natürlich lassen sich Versuche, die einerseits zur weiteren Prüfung unserer Theorie und Formeln, andererseits zum Studium komplizierter Fälle von Dissociation dienen können, leicht ausdenken. Ich glaube aber, dass diese Versuche genügen werden, die Gültigkeit des zu Anfang dieser Arbeit ausgesprochenen allgemeinen Satzes, dass die Potentialdifferenz zwischen Metallen und Flüssigkeiten, abgesehen von Konstanten,

nur von der Konzentration des Kations des betreffenden Metalls abhängt, insbesondere für den Fall, dass diese äusserst klein ist, zu erweisen. Im Grunde lässt sich, wie man sieht, die Potentialdifferenz sämtlicher umkehrbaren Elektroden durch ein und dieselbe Formel ausdrücken. Der einzige Unterschied zwischen Elektroden erster und zweiter Art liegt in der Methode der Berechnung der Kationkonzentration. Angesichts der Übereinstimmung zwischen Erfahrung und Theorie sind wir berechtigt zu sagen, dass das Prinzip der Löslichkeitsbeeinflussung seine Gültigkeit nicht nur für mässig-lösliche, sondern auch für äusserst schwer lösliche Salze beibehält. Dadurch wird die Behandlung der Elektroden zweiter Art ganz gleichartig und einfach. Immerhin darf man sagen, dass diese Art Elektroden sich auf das Anion beziehen, insoweit, als es das Anion ist, das als Hauptträger der Elektrizität angesehen werden darf. Elektrode aber bleibt immer das Metall mit seinem eigenen elektrolytischen Lösungsdrucke, welcher mehr oder weniger dahin strebt, positiv geladene Ionen in Lösung zu bringen, und die Potentialdifferenz zwischen ihm und der Lösung hängt in erster Linie von der von vornherein vorhandenen Kationkonzentration ab. Die Anionen nehmen nur indirekten Anteil an der Potentialdifferenz, insoweit sie nach dem Löslichkeitsprinzip die Kationkonzentration bestimmen. Weiter haben sie mit dem Problem gar nichts zu thun.

Ich gehe jetzt zum dritten Teile meiner Arbeit über, der sich unmittelbar an den gegenwärtigen anschliesst, indem er von der Anwendung unserer Theorie auf die Löslichkeitsbestimmungen sehr unlöslicher Salze handelt. Dabei werden uns gleichzeitig weitere Bestätigungen dieser Theorie begegnen.

III.

Elektrometrische Bestimmung der Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze.

Auf die Möglichkeit, die Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze aus elektrometrischen Messungen zu berechnen, ist zuerst von Prof. Ostwald hingewiesen worden (Ostwald, Lehrbuch, 2. Aufl., II. S. 879). Es wurden aber bis heute noch keine Bestimmungen nach dieser Methode ausgeführt. Was die qualitative Schätzung der Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze betrifft, so findet sich dieselbe mit Bezug auf eine grosse Anzahl solcher Substanzen in einer kürzlich unter dem Titel „Über die elektromotorischen Kräfte unlöslicher und komplexer Salze“

erschienenen Arbeit von Herrn Zengelis[1]) behandelt. Es hat darin der Verfasser für einige Fälle die umgekehrte Rechnung ausgeführt, nämlich die Bestimmung von elektromotorischen Kräften aus der bekannten Löslichkeit des Depolarisators[2]). Der Zweck der Arbeit war aber nur, die allgemeine Beziehung zwischen der Löslichkeit verschiedener Depolarisatoren und Komplexverbindungen und den ihnen entsprechenden elektromotorischen Kräften nachzuweisen, nicht die Bestimmung der absoluten Löslichkeit der Depolarisatoren etc. selbst.

Es sollte auch an dieser Stelle die Arbeit von Herrn Behrend[3]) erwähnt werden, deren Gegenstand mit dem meinen sehr nahe verwandt ist, wie schon der Titel „Elektrometrische Analyse" lehrt. In dieser Arbeit hat der Verfasser eine grosse Anzahl Ketten, meistens aus Quecksilbersalzen gebildet, untersucht. Da der Typus dieser Ketten sehr geeignet für Löslichkeitsbestimmungen ist, werden sie unten besprochen werden. Herr Behrend hatte aber bei seinen Versuchen keine Löslichkeitsbestimmungen im Auge, vielmehr die Anwendung elektrometrischer Messungen auf die volumetrische Analyse.

Unter diesen Umständen werde ich an dieser Stelle zweckmässig etwas näher auf diesen Gegenstand eingehen können, so zwar, dass ich, ausser einer kurzen theoretischen Behandlung desselben, einige experimentelle Resultate mitteilen werde, die nicht nur als Beispiel für die Methode, sondern auch als weitere Beweise für die Richtigkeit der im vorigen Abschnitte entwickelten Auffassung dienen. Ein ganz besonderes Interesse gewährt diese Methode seit den kürzlich erschienenen Arbeiten von Herrn Kohlrausch und Rose[4]), und Herrn Holleman[5]) über die Bestimmung der Löslichkeit sehr schwerlöslicher Salze mittels Leitfähigkeitsmessungen.

Die Theorie lässt sich direkt aus unserer schon entwickelten Formel ableiten. Eine sehr geeignete Kette für den Zweck der Löslichkeitsbestimmungen besteht aus zwei Elektroden verschiedener Gattung und von demselben Metalle, z. B.

$$Ag \;\Big|\; x\,AgNO_3 \;\Big|\; \begin{matrix} AgCl \text{ in} \\ x\,KCl \end{matrix} \;\Big|\; Ag.$$

Die elektromotorische Kraft dieser Kette wird offenbar durch die Formel

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 298. 1893.

[2]) Herr Nernst hat dieselbe Rechnung noch früher in seiner Theoretischen Chemie, S. 569, ausgeführt.

[3]) Diese Zeitschr. **11**, 466. 1893.

[4]) Diese Ztschr. **12**, 324. 1893.

[5]) Diese Ztschr. **12**, 125. 1893.

$$E = 0{\cdot}860\, Tln \frac{p_1}{p'} \times 10^{-4} \text{ Volt} \tag{23}$$

ausgedrückt, worin p_1 und p' den partiellen osmotischen Druck resp. Konzentration der Silber-Ionen in der Silbernitrat- resp. Chlorkaliumlösung bedeuten. Die Potentialdifferenz der Diffusionskette zwischen den Elektrolyten lässt sich hier leicht nach Formel (7), S. 604, berechnen. Die beobachtete elektromotorische Kraft muss im allgemeinen um ihren Betrag korrigiert werden, ehe man die obige Formel weiter anwenden kann.

Da nun diese Methode zu Löslichkeitsbestimmungen eigentlich nur anwendbar ist, wenn der Depolarisator sehr schwer löslich ist, dürfen wir durchweg ohne Fehler den Wert von $p' = \frac{s^2}{p_1}$ setzen (S. 640). Alsdann können wir schreiben

$$E = C ln \frac{p_1^2}{s^2} \text{ Volt,} \tag{24}$$

wo $C = 0{\cdot}860\, T \times 10^{-4}$ ist (oder bei 25°, $C = 0{\cdot}0256$).

Löst man diese Gleichung bezüglich s, so erhält man

$$s = \frac{p_1}{\sqrt{\varphi}}, \text{ wo } \varphi = \varepsilon^{\frac{E}{C}} \text{ ist.} \tag{25}$$

Bei der Berechnung[1]) von p_1 ist natürlich Rücksicht auf die Dissociation des Silbernitrats resp. Chlorkaliums zu nehmen.

Obgleich Formel (25) wegen des als Potenz eintretenden E höchst ungünstig für die Berechnung von s ist, so lässt sich doch leicht nachweisen, dass ein Fehler über 6 % bis 8 % nicht zu fürchten ist. Die Änderung Δs in s, die durch eine Änderung δE in E bedingt wird, erhalten wir durch Differentiation der rechten Seite der Formel (25) nach E. Man erhält nach Vereinfachung

$$\Delta s = -\frac{s}{2C} \cdot \delta E \tag{26}$$

oder

$$\frac{100\, \Delta s}{s} = -\frac{100}{2C} \cdot \delta E,$$

d. h. der prozentische Fehler in s ist proportional dem absoluten Fehler in E. Ein Fehler von 0·001 Volt in der beobachteten elektromotorischen Kraft ganz einerlei welcher Kette bei 25° bedingt

[1]) Streng genommen ist $p = \sqrt{p_1 p_2}$ zu berechnen, wo p_1 und p_2 die Konzentration der Ag- resp. Cl-Ionen in der Nitrat- resp. Chloridlösung bedeutet. Dies wird in der folgenden Rechnung gethan.

also einen Fehler in der Löslichkeit von

$$\frac{100 \times 0{\cdot}001}{2 \times 0{\cdot}0256} = 2\,\%.$$

Da wir aber mit ziemlicher Sicherheit unsere Messungen bis auf 0·002 Volt, mindestens unter den ungünstigsten Umständen auf 0·004 Volt genau ansehen dürfen, so kann der Maximalfehler in s, 4—8 % nicht übersteigen. Es muss dieser für eine physikalische Untersuchung grosse Versuchsfehler bei dem gegenwärtigen Stande der Dinge als klein angesehen werden. Wenn man sich erinnert, dass es sich um Löslichkeiten von $1{\cdot}0 \times 10^{-5}$ bis $1{\cdot}0 \times 10^{-8}$ und noch weniger normal handelt, bietet ein Fehler von 10 % nichts Überraschendes. Man hat nur in ein beliebiges Lehrbuch hineinzusehen, um sich von der ausserordentlichen Unsicherheit zu überzeugen, welche bis heute in den Angaben über die Löslichkeit der von dem gewöhnlichen Sprachgebrauche als unlöslich bezeichneten Körper herrscht. Die Bestimmungen von verschiedenen Beobachtern differieren um ihr vielfaches. Im Vergleich zu solchen Schwankungen kommt eine solche von 10 % wenig in Betracht.

Ich habe die Löslichkeit der Halogensilbersalze nach der oben beschriebenen Methode bei 25° bestimmt. Als Ketten benutzte ich die auf S. 629 geschilderte. Die eine bestand aus der Silbernitratlösung und der Silberelektrode, die andere aus der Chlorkaliumlösung und der mit Chlorsilber (nach S. 630) bedeckten Silberelektrode. Um einen Niederschlag von Chlorsilber an der Berührungsstelle der Lösungen zu vermeiden, schaltete ich ein kleines U-Rohr von Kaliumnitrat in gleicher Konzentration dazwischen ein. Dabei hat man zwei Diffusionsketten Silbernitrat-Kaliumnitrat und Kaliumnitrat-Kaliumchlorid als Korrektionsglied zu berechnen. Das erste betrug 0·0023 Volt und zwar in der Weise, dass die Silbernitratlösung positiv gegen das Kaliumnitrat war; das zweite betrug 0·0009 Volt im entgegengesetzten Sinne, wobei man als Gesamtkorrektionsglied 0·0014 Volt berechnet, die von der beobachteten E zu subtrahieren sind. Da die Potentialdifferenz der Diffusionsketten von der Konzentration unabhängig ist, und überdies sämtliche Halogene fast gleiche Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen, war diese Korrektur für sämtliche untersuchte Ketten eine konstante.

Ich habe aber diese Korrektur bei dem in den folgenden Tabellen berechneten Werte von s nicht berücksichtigt, da sie, wie man sieht, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler (die hier etwa 0·001—0·003 Volt betragen) liegt. Will man aber trotzdem diese Korrektur einführen, so hat man nur die gegebenen Mittelwerte der Messungen um $2 \times 1{\cdot}4 =$

2·8% zu erhöhen, weil nach Formeln (25) oder (26) eine Abnahme in E, eine Zunahme in s bedingt.

Um in jedem Falle ganz unabhängige Bestimmungen zu erhalten, habe ich Messungen mit zwei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Der Einfluss des Lichtes auf die elektromotorische Kraft wurde in der Weise studiert, dass eine Reihe von Messungen mit Elektroden, die in einer Dunkelkammer bereitet waren, in geschwärzten Gläsern ausgeführt wurden. Es ergab sich, dass innerhalb der Versuchsfehler (0·001—0·003 Volt) das Licht keinen Einfluss übte.

In der ersten Spalte der folgenden Tabellen findet sich die Konzentration der Silbernitrat-, resp. der löslichen Halogensalzlösung; in der zweiten die beobachtete elektromotorische Kraft; in der dritten die daraus nach Formel (25) berechnete Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers. Neben den Mittelwerten aus diesen Bestimmungen gebe ich die von F. Kohlrausch und F. Rose einerseits und Herrn Holleman andererseits aus der Leitfähigkeit der gesättigten wässerigen Lösungen derselben berechneten Werte. Diese sind im Falle des Chlorids und Bromids für 25° nach Kohlrauschs und Roses Formel $p_t = p_{18}\,\{1 + a\,(t-18)\}$ umgerechnet; bei dem Jodid gaben die Verfasser keinen Wert für a, weshalb sich die Umrechnung nicht ausführen liess, so dass die Jodsilber-Werte nicht streng miteinander vergleichbar sind.

Tabelle 27. Löslichkeit des $AgCl$ bei 25°.

Konzentration des $AgNO_3$ resp. KCl	Beob. elektrom. Kraft	Berechn. s.	Mittelwert der elektrom. Kraft
0·1	0·451	$1·24 \times 10^{-5}$	0·450
	0·449	$1·28 \times 10^{-5}$	
0·05	0·418	$1·25 \times 10^{-5}$	0·419
	0·419	$1·23 \times 10^{-5}$	

Mittelwert $1·25 \times 10^{-5}$ bei 25°.
Kohlrausch und Rose $1·44 \times 10^{-5}$ bei 25°.
Holleman $1·81 \times 10^{-5}$ bei 26·5°.

Tabelle 28. Löslichkeit des $AgBr$ bei 25°.

Konzentration des $AgNO_3$ resp. KBr	Beob. elektrom. Kraft	Berechn. s.	Mittelwert der elektrom. Kraft
0·1	0·598	$7·1 \times 10^{-7}$	0·599
	0·603	$6·4 \times 10^{-7}$	
	0·597	$7·2 \times 10^{-7}$	
0·05	0·570	$6·4 \times 10^{-7}$	0·570
	0·571	$6·3 \times 10^{-7}$	
	0·570	$6·4 \times 10^{-7}$	

Mittelwert $6·6 \times 10^{-7}$ bei 25°.
Kohlrausch und Rose $20·9 \times 10^{-7}$ bei 25°.
Holleman $30·2 \times 10^{-7}$ bei 25°.

Tabelle 29.

Löslichkeit des AgJ bei 25°.

Konzentration des $AgNO_3$ resp. KJ	Beob. elektrom. Kraft	Berechn. s.	Mittelwert der elektrom. Kraft
0·1	0·815	$1{\cdot}02 \times 10^{-8}$	
	0·813	$1{\cdot}06 \times 10^{-8}$	0·814
	0·815	$1{\cdot}02 \times 10^{-8}$	
0·05	0·787	$0{\cdot}94 \times 10^{-8}$	
	0·786	$0{\cdot}96 \times 10^{-8}$	0·788
	0·790	$0{\cdot}88 \times 10^{-8}$	

Mittelwert $0{\cdot}97 \times 10^{-8}$ bei 25°.
Kohlrausch und Rose $60{\cdot}0 \times 10^{-8}$ bei 18°.
Holleman $395{\cdot}0 \times 10^{-8}$ bei 28·4°.

Zunächst ist zu beachten, dass die Unabhängigkeit von s von der Konzentration der benutzten Lösung im Falle des Chlorsilbers eine ausgezeichnete und in den beiden anderen Fällen eine ziemlich gute Bestätigung findet. Die schon von Herrn Ostwald und auch Herrn Zengelis nach dieser Methode bewiesene abnehmende Löslichkeit der Halogensilbersalze in der Reihenfolge Chlorid, Bromid, Jodid, wird hier aufs neue völlig bestätigt.

Was aber von viel grösserem Interesse ist, ist der Vergleich der nach der elektrometrischen Methode mit den nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Werten. Die Übereinstimmung im Falle des Chlorsilbers ist, wenn man an die absolute Verschiedenheit der Methoden denkt, eine überraschende. In der That ist der Unterschied zwischen meinem und Herrn Kohlrauschs und Roses Werte kleiner, als zwischen diesen und Herrn Hollemans Werte, welch letztere beide nach der gleichen Methode bestimmt wurden. Diese Übereinstimmung halte ich für einen wichtigen Beweis der Anwendbarkeit beider Methoden zum Zwecke von Löslichkeitsbestimmungen von Körpern, deren Löslichkeit nicht kleiner als etwa $0{\cdot}1 \times 10^{-5}$-normal ist.

Von „Übereinstimmung“ im Falle der Bromsilber- und Jodsilberwerte ist aber nicht mehr die Rede. Schon bei dem Bromid giebt die Leitfähigkeitsmethode Werte, die etwa dreimal grösser sind, als die mittels der elektrometrischen Methode erhaltenen, und bei dem Jodsilber steigt diese Differenz bis auf das sechzigfache. Dabei ist auch zu beachten, dass die Differenzen zwischen den nach derselben Methode bestimmten Werten auch mit abnehmender Löslichkeit enorm zunehmen.

Die Ursache dieser rapiden Divergenz zwischen diesen zwei Methoden liegt, glaube ich, hauptsächlich in der Unmöglichkeit, solche Salze wie Jodsilber durch Auswaschen von den letzten Spuren des Fällungsmittels

zu befreien. Es ist klar, dass eine Spur zurückbleibenden Jodkaliums oder Silbernitrats genügt, um die Leitfähigkeit eines so äusserst schwer löslichen Salzes, wie Jodsilber ist, um ein vielfaches zu erhöhen. Man stelle sich vor, um was es sich bei dieser Leitfähigkeit handelt. Nach Messungen von Herrn Kohlrausch und Rose betrug die Leitfähigkeit ihres Wassers 1·0 bis 2·0 (auf $Hg = 10^{10}$ bezogen). War es bei 18° mit Jodsilber resp. Bromsilber gesättigt, so nahm die Leitfähigkeit nur um 0·06 resp. 0·20 zu. Setzen wir hier absolute Reinheit der Präparate voraus, so befindet man sich hier wegen der Grösse des Versuchsfehlers an der Grenze der Leitfähigkeitsbestimmungen, folglich der Anwendbarkeit der Methode.

Ganz anders liegt die Sache bei der elektrometrischen Methode. Hier üben geringe zurückbleibende Mengen Fällungsmittel praktisch keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft aus, weil die eine Elektrode in Jodkalium u. s. w. die andere in Silbernitrat eintaucht.

Es ist weiter zu beachten, dass Präparate von Bromsilber, die absolut frei von Spuren von Chlorsilber, und solche von Jodsilber, die es von Brom- und Chlorsilber wären, wahrscheinlich nicht darstellbar sind. So ungünstig nun dieser Umstand für die Leitfähigkeitsmethode ins Gewicht fällt, so gleichgültig ist er für die elektrometrische Methode. Im ersten Falle lösen sich offenbar die Spuren des löslichen Salzes, ehe das eigentliche Versuchssalz in Lösung geht, wodurch eine zu grosse Leitfähigkeit erzielt wird. Im zweiten Falle hingegen werden sich, da die Auflösung in Gegenwart z. B. von Jodkalium stattfindet, etwaige Spuren von Chlorsilber oder Bromsilber sogleich in Jodsilber umwandeln. Andererseits würde eine Verunreinigung des Chlorsilbers durch Spuren des unlöslichern Salzes (Jodsilber oder Bromsilber) sowohl auf die eine wie auf die andere Methode wenig Einfluss haben. Die für diesen Fall vorhandene, im anderen aber fehlende Übereinstimmung bestätigt diese Anschauung.

Überdies kennen wir die elektromotorischen Kräfte stets bis auf mindestens 0·002—0·003 Volt genau, gewöhnlich bis auf 0·001 Volt, und können uns demgemäss auf die daraus berechnete Löslichkeit bis auf etwa 6% verlassen. Was besonders zu beachten ist, ist, dass die Methode diesen Grad von Genauigkeit beibehält, unabhängig von der Löslichkeit des Salzes (vergl. S. 643). Ich halte darum die elektrometrische Methode bei weitem für die zuverlässigste, wenn es sich um äusserst geringe Löslichkeiten, etwa 0.1×10^{-5} und noch geringere handelt. Leider hat sie den Nachteil, dass sie nur bei den Salzen derjenigen Metalle anwendbar ist, die als Elektroden gebraucht werden

können; so dass sich demnach z. B. die Löslichkeit der alkalischen Erden nicht bestimmen lässt.

Für diejenigen Fälle von Löslichkeit, die gerade jenseits der analytischen Grenze fallen, also die von etwa 0·001-normal und weniger, die aber andererseits noch nicht als Beispiele äusserster Schwerlöslichkeit anzusehen sind, sagen wir von etwa 1×10^{-5}-normal und weniger, scheint mir die Leitfähigkeitsmethode wegen ihrer Bequemlichkeit und Genauigkeit vor der elektrometrischen den Vorzug zu verdienen. Sie hat den grossen Vorteil, auf sämtliche Körper anwendbar, und besonders geeignet für Bestimmungen von Löslichkeitskoëffizienten zu sein. Sie setzt voraus, dass man die Wanderungsgeschwindigkeiten der in Frage kommenden Ionen kennt, was im allgemeinen keine Schwierigkeiten macht. Da aber die Löslichkeit vieler Salze ausserhalb der oben angedeuteten Grenzen der Leitfähigkeitsmethode liegt, so tritt die elektrometrische Methode in allen diesen Fällen als ein fast unentbehrliches Supplement derselben ein.

Um beide Methoden nicht nur mit einander, sondern auch mit einer dritten absolut sicheren, der analytischen, vergleichen zu können, habe ich die Löslichkeit von Thalliumbromür nach allen drei Methoden bei 25° bestimmt. Das Verfahren bei der analytischen Bestimmung ist schon auf S. 594 beschrieben worden. Das Brom wurde mit 0·1-normal Silbernitrat und einer 0·02-normal Rhodanlösung titriert. Eisenalaun gab gute Resultate als Indikator.

Die Leitfähigkeit einer zweiten Portion derselben gesättigten Lösung wurde dann nach der gewöhnlichen Methode bestimmt. Nimmt man denselben Grenzwert für Thalliumbromür wie für Thalliumchlorür an, was angesichts der fast gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten des Chlors und Broms zulässig ist, also $\mu_\infty = 140$, und ferner, dass bei 0·002-normal Thalliumbromür völlig dissociiert ist, so berechnet sich seine Löslichkeit nach der Formel

$$s = \frac{L}{140},$$

worin L die beobachtete Leitfähigkeit der gesättigten Lösung ist.

Um die Löslichkeit nach der elektrometrischen Methode zu bestimmen, musste ich die früher gegebene Anordnung ein wenig ändern, wegen der schon erwähnten Unzuverlässigkeit der Werte, welche man für Thallium-Thalliumnitratelektroden[1]) erlangt. Ich benutzte demgemäss Ketten ganz ähnlich den bereits im ersten Teile der Arbeit untersuchten d. h. nach dem Schema

[1]) Siehe Seite 602.

$$Tl \; \Big| \; \begin{array}{c} TlBr \\ \text{in} \\ KNO_3 \end{array} \; \Big| \; \begin{array}{c} TlBr \\ \text{in} \\ KBr \end{array} \; \Big| \; Tl$$

gebildet.

Mit dieser Kette erhielt ich sehr konstante Werte. Die elektromotorische Kraft dieser Kette wird offenbar durch dieselbe Formel, die bereits für die Thalliumchlorürketten abgeleitet wurde, gegeben. Unter der oben gemachten Voraussetzung der vollständigen Dissociation des Thalliumbromürs lässt sich die Formel auf folgenden Ausdruck bringen

$$E = C \ln \frac{s}{\frac{1}{2}(\sqrt{p^2+4s^2}-p)}, \tag{27}$$

der in Bezug auf s gelöst

$$s = \frac{p\varphi}{\varphi^2 - 1} \tag{28}$$

giebt, wo wie früher $\varphi = \varepsilon^{\frac{E}{C}}$ ist.

Ist φ^2 gross in Verhältnis zu 1, was, wie leicht zu sehen der Fall ist, wenn $E > 0{\cdot}06$ Volt ist (für $\varphi^2 = 100$ ist $E = 0{\cdot}059$), so kann man s annähernd nach der einfachen Formel

$$s = \frac{p}{\varphi} \tag{28a}$$

berechnen.

Nach dieser letzten Formel findet sich s in nebenstehender Tabelle berechnet.

In Tabelle 30 finden sich die experimentellen Resultate aus allen drei Methoden zusammengestellt.

Tabelle 30.

Löslichkeit des $TlBr$ bei 25°.

Konzentration des KNO_3 resp. KBr	Beobachtete elektrom. Kraft	Aus der elektrom. Kraft berechnete s	Leitfähigkeit der gesättigten $TlBr$	Aus der Leitfähigkeit berechn. s	Analytische Bestimmungen von s
0·2	0·1149	0·00184	0·2780	0·00199	0·00202
0·1	0·1000	0·00175	0·2814	0·00201	0·00204

Die Übereinstimmung der letzten zwei Spalten[1]) ist eine ausgezeichnete und bestätigt als solche aufs neue die Anwendbarkeit der

[1]) Diese und einige ähnliche Versuche waren schon zwei Monate ausgeführt, bevor die Arbeit des Herrn Kohlrausch und Rose (Sitz.-Bericht der Akad. zu Berlin, 1. Juni) erschien, und ich hätte selbst die Methode zur Kontrolle meiner Halogen-Silber-Versuche in Anwendung gebracht, wenn ich nicht durch Prof. Ostwald auf die gleichzeitige Behandlung des Gegenstandes durch die genannten Forscher aufmerksam gemacht worden wäre.

Leitfähigkeitsmethode. Die nach der elektrometrischen Methode bestimmten Werte sind, wie man sieht, etwas zu klein ausgefallen. Dies hängt aber damit zusammen, dass wir uns in diesem Falle überhaupt nicht auf dem eigentlichen Gebiete der elektrometrischen Methode bewegen, das, wie schon angedeutet, sich mit dem der anderen Methoden nicht deckt, vielmehr so daran grenzt, dass die elektrometrische Methode erst von dem Punkte ab das höchste leistet, wo die anderen versagen. Immerhin ist der Vergleich der Ergebnisse aus diesen drei ganz unabhängigen Methoden interessant genug.

Ich möchte jetzt noch auf eine andere Art Ketten aufmerksam machen, mit deren Quecksilbersalzform sich bereits Herr Behrend beschäftigt hat.

Es sind dies Ketten, die einfach aus zwei Elektroden zweiter Art von demselben Metalle, aber mit verschiedenen Depolarisatoren wie folgt gebildet sind:

$$Ag \left| \begin{array}{c} AgCl \\ \text{in} \\ xKCl \end{array} \right| \begin{array}{c} AgBr \\ \text{in} \\ xKBr \end{array} \left| \; Ag. \right.$$

Die elektromotorische Kraft dieser Ketten ist

$$E = 0{\cdot}860\, T\, ln \frac{p'}{p''} \times 10^{-4}\ \text{Volt}, \tag{29}$$

worin $p' = \frac{s^2_{AgCl}}{p_1}$, $p'' = \frac{s^2_{AgBr}}{p_1}$ zu berechnen sind.

Dieser Wert von p' und p'' in obige Formel substituiert, giebt für die elektromotorische Kraft der Kette

$$E = 0{\cdot}860\, T\, ln \frac{s^2_{AgCl}}{s^2_{AgBr}} \times 10^{-4}\ \text{Volt}. \tag{29a}$$

Es ist interessant, die Formel in dieser Gestalt mit der, welche nach Herrn Nernsts Originalauffassung der Elektroden zweiter Art für obere Kette zu gelten hätte, d. h.

$$E = 0{\cdot}860\, T\, ln \frac{P'}{P''} \times 10^{-4}\ \text{Volt}$$

zu vergleichen. Hierin bedeutet P' und P'' die „elektrolytische Lösungstension“ des Chlors resp. Broms. Beide Formeln stimmen insoweit miteinander überein, dass die elektromotorische Kraft unabhängig von der Konzentration ist, und nur von dem Verhältnis zwischen zwei für die Depolarisatoren charakteristischen Konstanten abhängt. Weiteres über den Wert dieses Verhältnisses besagt aber die ältere Auffassung nicht, wohingegen er nach unserer Betrachtungsweise unmittelbar gegeben ist, sobald man nur die Löslichkeit der zwei Depolarisatoren kennt.

Ich habe sowohl Formel (29 a) als auch die dem entsprechende Formel für $AgBr$-AgJ-Ketten experimentell geprüft. Die Resultate finden sich in den nachstehenden Tabellen gegeben. In der dritten Spalte gebe ich die aus den schon berechneten Werten für die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers, berechnete E.

Tabelle 31.
Elektromotorische Kraft von $AgCl$-$AgBr$-Ketten.

Konzentration des KCl resp. KBr	Beob. elektrom. Kraft	Berechn. elektrom. Kraft	Differenz der Mittelwerte aus Tabelle 27 und 28
0·1	0·148	0·1507	0·149
0·05	0·149	0·1507	0·151

Tabelle 32.
Elektromotorische Kraft von $AgBr$-AgJ-Ketten.

Konzentration des KBr resp. KJ	Beob. elektrom. Kraft	Berechn. elektrom. Kraft	Differenz der Mittelwerte aus Tabelle 28 und 29
0·1	0·217	0·216	0·215
0·05	0·218	0·216	0·218

In der letzten Spalte findet sich die Differenz zwischen den Mittelwerten der für die $AgNO_3$-$AgCl$- und $AgNO_3$-$AgBr$- resp. $AgNO_3$-$AgBr$- und $AgNO_3$-AgJ-Ketten gefundenen Werte. Dass diese Differenzen gleich den oben beobachteten elektromotorischen Kräften übereinstimmen müssen, ist offenbar zu erwarten. Für die Quecksilbersalze hat Herr Behrend diesen Schluss bestätigt gefunden.

Die Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Konzentration ist in sehr befriedigender Weise bestätigt.

Die Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Werten ist eine sehr gute, wie dem ja nicht anders sein konnte, wenn die frühere Formel (25), nach der die Löslichkeiten berechnet wurden, überhaupt richtig war. Sie bestätigt also diese Formel, und liefert gleichzeitig den Beweis, dass das zweite Löslichkeitsprinzip noch für die höchst schwer löslichen Salze gültig ist.

Die Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft dieser Art Ketten von der Konzentration wird aber noch besser durch die folgende Messungsreihe, die ich mit ganz besonderer Berücksichtigung dieses Punktes an den analogen $HgCl$-$HgBr$-Ketten ausgeführt habe, bewiesen.

Diese Messungen sind die einzigen in meiner Arbeit, die statt bei 25°, bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden. Die gegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus zwei bis vier unabhängigen Bestimmungen.

Tabelle 33.

Elektromotorische Kraft von *HgCl*-*HgBr*-Ketten[1]) (15°—18°).

Konzentration des *KCl* resp. *KBr*	0·2	0·1	0·05	0·01	0·002	0·001
Beob. elektrom. Kraft	0·1336	0·1338	0·1335	0·1331	0·1323	0·1302

Wie man sieht, ist die elektromotorische Kraft durchweg praktisch unabhängig von der Konzentration.

Um die Formel (29a) mit Hilfe von Salzen, deren Löslichkeit von anderer Seite her über allen Zweifel genau bekannt ist, einer strengeren Prüfung zu unterwerfen, habe ich Thalliumchlorür und Thalliumbromür als Depolarisatoren verwendet. Nach Seite 640 darf man ohne Fehler $p' = \frac{s^2}{p}$ setzen, wenn $\frac{s^2}{p^2} < 0{\cdot}04$ ist. Für eine 0·2-normal Lösung haben wir dieser Bedingung gegenüber Thalliumbromür ($s = 0{\cdot}00203$) bereits genügt. Dass sie ebenso gegenüber Thalliumchlorür ($s = 0{\cdot}016$ gilt, lässt sich leicht einsehen. Demgemäss sollte in der Kette

$$Tl \;\Big|\; \begin{matrix} Tl\,Cl \\ 0{\cdot}2\,KCl \end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix} Tl\,Br \\ 0{\cdot}2\,KBr \end{matrix} \;\Big|\; Tl$$

die elektromotorische Kraft streng durch die Formel

$$E = 0{\cdot}860\,T\,ln\,\frac{s^2_{TlCl}}{s^2_{TlBr}} \times 10^{-4}\,\text{Volt} \qquad (29\,\text{b})$$

gegeben sein. Führt man die Rechnung für 25° mit Berücksichtigung der Dissociation des Thalliumchlorürs 91·3 aus, so findet man $E = 0{\cdot}1015$ V, und in der That fand ich experimentell $E = 0{\cdot}1013$ Volt. Eine schönere Bestätigung der Theorie lässt sich nicht wohl denken.

In folgender Tabelle gebe ich vier Bestimmungen, Mittelwerte aus je zwei unabhängigen Messungen, um den Einfluss der Konzentration, für den sich hier ein besonders belehrendes Beispiel bietet, auf die elektromotorische Kraft zu zeigen:

[1]) Herr **Behrend** hat an ähnlichen Ketten 0·119 Volt für 0·1-normal gefunden. Meine eigenen Messungen ergaben, wie aus der Tabelle hervorgeht, höhere Werte.

Tabelle 34.

Elektromotorische Kraft von $TlCl$-$TlBr$-Ketten (25°).

Konzentration des KCl resp. KBr	Beobachtete elektromotorische Kraft
0·2	0·1013
0·1	0·1007
0·05	0·0991
0·025	0·0958

Wir vermissen hier die Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Konzentration, der wir bei den Silber- und Quecksilberketten begegnet sind, insofern die elektromotorische Kraft mit abnehmender Konzentration etwas abnimmt. Gleichwohl ist es gerade diese Ausnahme von der Regel, die von der Theorie für diesen Fall vorgesehen ist, weil schon für $p = 0{\cdot}05$, $\frac{s^2}{p^2}$ auf 0·09 gestiegen ist, woraus folgt, dass Formel (29 b) nicht mehr streng gültig ist.

Diese letzte Art Ketten lassen sich nun mit sehr gutem Erfolge zu Löslichkeitsbestimmungen benützen. Ihre elektromotorische Kraft ist äusserst konstant, der Versuchsfehler erreicht nicht 0.001 Volt. Ausserdem ist die Potentialdifferenz der Diffusionskette zwischen den zwei Lösungen entweder praktisch gleich null, wie in sämtlichen oben untersuchten Ketten, oder berechenbar. Bestimmt man demgemäss ein für allemal die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes eines Metalls, am besten eines relativ löslichen, entweder durch direkte Analyse (wie z. B. bei Thalliumbromür) oder nach der Leitfähigkeitsmethode, so ist man damit sofort in den Stand gesetzt, sämtliche anderen schwerlöslichen Salze desselben Metalls elektrometrisch zu bestimmen.

Nehmen wir z. B. die Löslichkeit des Kalomels bei 18° gleich $1{\cdot}3 \times 10^{-5}$ (Kohlrausch und Rose) und die elektromotorische Kraft der $HgCl - HgBr$-Kette gleich 0·133 Volt, S. 652, so berechnet sich nach der Formel

$$s_{HgBr} = \frac{s_{HgCl}}{\sqrt{\varphi}} = \frac{1{\cdot}3 \times 10^{-5}}{\left(\varepsilon^{\frac{0.133}{0.0250}}\right)^{\frac{1}{2}}} = 9{\cdot}1 \times 10^{-7},$$

also nicht sehr verschieden von der des Bromsilbers (Seite 645). Dass dieser Wert nicht weit von dem wahren abweicht, lässt sich mit gutem Grunde annehmen.

Diese Rechnung lässt sich auch direkt auf die von Herrn Behrend gemessenen Ketten, in denen das Quecksilberbromür in Bromkalium der letztbetrachteten Kette durch verschiedene schwerlösliche Quecksilber-

salze und entsprechende Elektrolyten ersetzt waren, ausführen. Es ist hier darauf hinzuweisen, dass Herr Behrend sich der allgemeinen Berechenbarkeit der Quecksilberionenkonzentration in reinem Lösungsmittel aus seinen Versuchen klar bewusst geworden ist, doch hat er die Ausführung dieser Rechnung ausser für einige spezielle Fälle nicht unternommen.

Es bleibt bezüglich der allgemeinen Anwendung der Methode nur daran zu erinnern, dass bei ternären Depolarisatoren[1]) die Formel (29 a) u. s. w. eine etwas verschiedene Gestalt annimmt, weil p in diesen Fällen aus einer kubischen statt einer quadratischen Gleichung zu berechnen ist.

Erschöpfenderes über die allgemeine Anwendbarkeit der elektrometrischen Methode für Löslichkeitsbestimmungen muss einer folgenden Bearbeitung des Gegenstandes vorbehalten bleiben. Mein augenblicklicher Zweck ist erreicht, wenn durch die Wiedergabe meiner Versuche die Brauchbarkeit und die Vorzüge der Methode hinlänglich angedeutet und festgestellt worden sind.

Schluss.

Am Schlusse dieser etwas langen Abhandlung scheint es wünschenswert, die wichtigeren Resultate derselben kurz zu rekapitulieren. Der Hauptzweck der Arbeit war, die experimentelle Prüfung der Prof. Ostwald verdankten Auffassung der absoluten und alleinigen Abhängigkeit der Potentialdifferenzen zwischen Metall und Flüssigkeit (abgesehen von einer von der Temperatur abhängigen Konstanten), von dem elektrolytischen Lösungsdruck des Metalls und der diesem Metall entsprechenden Kationkonzentration; insbesondere erstreckte sich diese Prüfung auf die Fälle äusserst geringer Kationkonzentration, d. h. auf die sogenannten Elektroden zweiter Art.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Elektroden erster und zweiter Art theoretisch, insoweit die Erregung elektrischer Energie in Frage kommt, im Grunde überhaupt nicht voneinander unterscheiden. Die Potentialdifferenz von beiden findet in derselben Fundamentalformel

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \ln \frac{P_M}{p}$$

ihren Ausdruck, und ein Unterschied zwischen beiden tritt erst in der Methode der Berechnungsweise von p, d. h. der betreffenden Kationkonzentration hervor. Bei Elektroden erster Art lässt sich diese letzte

[1]) Ich habe einige Versuche mit ternären Depolarisatoren schon ausgeführt, welche ich in einer späteren Abhandlung mitteilen werde.

durch das Produkt aus der Konzentration der Lösung und ihrer Dissociation ausdrücken. Bei Elektroden zweiter Art berechnet sie sich aus dem Nernstschen zweiten Löslichkeitsprinzip.

Die Richtigkeit dieser Auffassung ward im Teile I zunächst mit Bezug auf ziemlich lösliche Salze als Depolarisatoren, namentlich Thalliumchlorür und Silberbromat, geprüft. Die Versuche mit dem ersteren derselben lieferten ein neues Hilfsmittel zur Untersuchung der Dissociation eines Salzes in Gegenwart eines anderen, und dadurch trugen sie zur Lösung der gegenwärtig diskutierten Frage der strengen Gültigkeit der Löslichkeitsprinzipien bei. Es ergab sich, dass trotz der unzweifelhaften Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei stark dissociierten Elektrolyten das zweite Löslichkeitsprinzip mit grosser Wahrscheinlichkeit seine strenge Gültigkeit behält, und dass die zu Tage getretenen Widersprüche zwischen den Dissociationswerten aus Löslichkeits- und Leitfähigkeitsmessungen in der in Rechnung gebrachten Annahme von gleichen „Dissociationskonstanten" für das schwerlösliche und das zugesetzte Salz zu finden sind. Dieser Schluss wurde durch Leitfähigkeitsmessungen für Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen ohne und mit Zusatz von Thalliumchlorür weiter bestätigt. Das erste Löslichkeitsprinzip fand ebenfalls durch die elektromotorischen Kraftmessungen eine direkte Bestätigung. Berechnungen der Kationkonzentration des Depolarisators aus der zweiten Löslichkeitsformel unter Annahme, dass die Dissociation des zugesetzten Salzes in Gegenwart des schwerlöslichen dieselbe wie im Wasser allein ist, stimmten gut mit der Erfahrung überein.

Im Teile II der Arbeit sind hauptsächlich Ketten untersucht, in denen der Depolarisator sehr schwer löslich war. Es hat sich als Folge der Theorie ergeben, dass, wenn das Verhältnis zwischen der Löslichkeit des Depolarisators und der Konzentration der Elektrolyten unter eine bestimmte Grenze fällt, die Berechnung der Kationkonzentration stets eine sehr vereinfachte wird, und dass man dabei zu Formeln gelangt, die mit denjenigen von Herrn Nernst für Elektroden zweiter Art in völliger Übereinstimmung sind. Diese speziellen Grenzfälle wurden an einer grossen Anzahl Ketten nach dem Typus zweier gegeneinander geschalteten Kalomelelemente, die wegen der eigentümlichen und einfachen hier vorhandenen Verhältnisse besonderes Interesse bieten, geprüft und durchweg gut bestätigt gefunden. Es wurde bewiesen, dass sich die Abweichungen von den speziellen Formeln nicht nur voraussehen, sondern auch vollständig berechnen lassen. In der That wird die Theorie durch diese Versuche als eine ganz allgemeine erwiesen. Gleichzeitig ist auch

die Gültigkeit des zweiten Löslichkeitsprinzips einschliesslich äusserst kleiner Löslichkeiten festgestellt.

Gegenstand des Teiles III war die Darlegung der Anwendbarkeit der elektromotorischen Kraftmessungen zu Löslichkeitsbestimmungen äusserst schwer löslicher Salze. Die Methode fand eine gute Bestätigung durch die Übereinstimmung zwischen den nach ihr und nach der Leitfähigkeitsmethode erhaltenen Werten, so lange die Löslichkeit nicht unter etwa 1×10^{-5}-normal herabging. Es scheint diese Konzentration die untere Grenze für die Anwendbarkeit der letzten Methode. Andererseits tritt gerade, wo diese Methode versagt, die elektrometrische Methode für sie mit besonderem Vorteil ein. Wir haben begründete Hoffnung zu erwarten, dass sich mit ihrer Hilfe über viele Vorgänge Licht verbreiten lassen wird, die die bisherigen experimentellen Methoden der Löslichkeitsbestimmung wegen ihrer relativ geringen Empfindlichkeit völlig unaufgeklärt lassen mussten.

Leipzig, physik.-chem. Laboratorium, Oktober 1893.

Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung.

Von

J. D. van der Waals.

[Übersetzt aus den „Verhandelingen der Koninkl. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam" (Eerste Sectie), Deel I, Nr. 8, von J. J. van Laar.]

(Mit 2 Textfiguren.)

§ 1.

Einleitung.

Die kapillaren Erscheinungen sind von Laplace als statische betrachtet. Ebenso von Gauss, der dann auch die Gesetze dieser Erscheinungen aus dem Prinzip der virtuellen Geschwindigkeiten, das bekanntlich in der Statik die Gleichgewichtsbedingungen angiebt, herleitet. Dass die Molekeln sowohl im Innern der Körper wie auch in der Grenzschicht in Wärmebewegung sich befinden, wird von ihnen nicht vorausgesetzt — und man wird darüber kaum erstaunen, wenn man die Zeit in Betracht zieht, in welcher sie ihre Theorien aufstellten. Für sie befanden sich die Molekeln im Ruhezustand, und wenn dieses der Fall ist, so ist die Erscheinung auch gänzlich von statischer Natur. Aber jene Vorstellung ist in geradem Widerspruch mit der jetzigen Auffassung der Wärmeerscheinungen, nach welcher die Molekeln in stetiger geschwinder Bewegung sind. Nach dieser Theorie ist die Erscheinung somit nicht von statischer, sondern von thermodynamischer Natur, und es können also die Gesetze der Erscheinung auch nicht gefunden werden durch Anwendung eines nur in der Statik gültigen Prinzips, sondern es ist zu diesem Zweck vielmehr ein Prinzip, welches die Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts kennen lehrt, heranzuziehen. Ein derartiges Gleichgewicht ist nämlich kein Ruhezustand, sondern ist als ein stationärer Zustand zu betrachten.

Schon von Gibbs ist eine thermodynamische Theorie der Kapillarität aufgestellt. Ein grosser Teil seiner Abhandlung „On the equilibrium of heterogeneous substances" ist der Kapillarität gewidmet. Auf

mehr als hundert Seiten wird erstens die Natur der Erscheinung entwickelt, und werden zweitens die mehr oder weniger bekannten Anwendungen hergeleitet. Wir können die Gibbssche Auffassung vom Wesen der Erscheinung als in Gleichung (502) seiner Abhandlung niedergelegt betrachten.

In einer Fussnote auf Seite 432 bemerkt Gibbs, dass man die Erscheinung in ganz anderer Weise würde behandeln können. Wirklich haben Umstände — welche ich an dieser Stelle nicht darzulegen brauche — mich dazu geführt, die Theorie der Kapillarität in ganz anderer Weise in Angriff zu nehmen — und ich halte die Mitteilung derselben nicht für überflüssig, weil meines Erachtens Einwendungen gemacht werden können gegen eine Voraussetzung, welcher Gibbs zur Aufstellung seiner Grundgleichung (502) bedarf.

Dazu kommt noch, dass die Gibbssche Theorie die kapillaren Erscheinungen als von der Voraussetzung von Diskontinuität bedingt betrachtet; nennt er doch das betreffende Kapitel „Influence of surfaces of discontinuity“ etc. Im Gegensatz dazu ist die Methode, welche ich in den folgenden Seiten zu entwickeln wünsche, nur dann anwendbar, falls kontinuierliche Dichteänderung angenommen wird. Es ist nicht ohne Interesse zu zeigen, dass nach beiden anscheinend so widersprechenden Voraussetzungen für die kapillare Spannung und Energie ein Betrag von der nämlichen Grössenordnung gefunden wird.

§ 2.

Das thermodynamische Gleichgewichtsprinzip.

Das thermodynamische Gleichgewichtsprinzip kann in folgender Weise ausgesprochen werden: Eine Substanz ordnet sich in einem gegebenen Raume derart an, dass bei gegebener Energie die Entropie ein Maximum wird.

Dieses Prinzip, von Gibbs als Grundlage seiner Untersuchungen benutzt, befindet sich im Keim schon in den Arbeiten von Clausius. Letzterer hat nämlich gezeigt, dass, wenn nicht-umkehrbare Prozesse möglich sind, und also offenbar kein Gleichgewicht vorhanden ist, die Entropie der beteiligten Körper im ganzen zunimmt.

Für ein paar Fälle von Nicht-Umkehrbarkeit, nämlich wenn endliche Temperatur oder Druckdifferenzen vorkommen, ist dies dann auch leicht zu beweisen. Aber zwischen diesem und der Erhebung des Prinzips der Maximum-Entropie zum Kriterium des Gleichgewichts besteht in logischer Hinsicht ein grosser Sprung — und es muss dann auch ein-

geräumt werden, dass mit diesem Verfahren das Prinzip nicht bewiesen ist. Höchstens wird es durch den genannten Beweis wahrscheinlich gemacht. Gleichwohl kann die Wahrheit des Beweises ebensowenig angezweifelt werden, als diejenige so vieler anderer ähnlicher Prinzipien, welche auch durch Verallgemeinerung von dem, was wir in einzelnen Fällen finden, hergeleitet sind. Meines Erachtens ruht das Gesetz der Erhaltung der Energie in logischer Hinsicht auf keiner zuverlässigeren Grundlage.

Die Gesamtentropie kann dargestellt werden durch $\int \varrho \eta dk$, wenn wir ein Volum-Element des gegebenen Raumes durch dk und die Dichte in diesem Elemente durch ϱ darstellen, und wenn η die Entropie ist für die Masseneinheit, wenn diese sich im Zustande befinden würde, der in diesem Volumelement herrscht.

Gleicherweise giebt $\int \varrho \varepsilon dk$ die Gesamtenergie, und $\int \varrho dk$ die gegebene Substanzmenge an.

Nun sagt obengenanntes Gleichgewichtsprinzip, dass die Substanz sich in gegebenem Volum derart anordnen wird, dass $\int \varrho \eta dk$ einen Maximalwert annimmt,

wenn $$\int \varrho \varepsilon dk = c_1$$
und $$\int \varrho dk = c_2$$

ist, oder dass, wenn das Geichgewicht erreicht ist:

$$\left.\begin{aligned} &\delta \int \varrho \eta dk = 0, \\ \text{während} \quad &\int \varrho \varepsilon dk = c_1 \\ \text{und} \quad &\int \varrho dk = c_2 \end{aligned}\right\}.$$

Man kann aber das Gleichgewichtsprinzip auch folgenderweise umkehren: Eine gegebene Substanz ordnet sich in einem gegebenen Raum derart an, dass bei gegebenem Wert der Gesamtentropie die Gesamtenergie ein Minimum wird, oder

$$\left.\begin{aligned} &\delta \int \varrho \varepsilon dk = 0, \\ \text{wenn} \quad &\int \varrho \eta dk = c_1 \\ \text{und} \quad &\int \varrho dk = c_2 \end{aligned}\right\}.$$

Die Gestalt, in welcher das Gleichgewichtsprinzip am leichtesten anwendbar ist, und in welcher ich es zum Beispiel angewendet habe in meiner „Theorie moléculaire“ etc. (Arch. Neerl. T. XXIV)[1]) und es auch in den folgenden Seiten zu benutzen gedenke, ist folgende: Eine gegebene Substanz ordnet sich in einem gegebenen Raum, bei gegebener Temperatur, derart an, dass $\int \varrho(\varepsilon - \tau_1 \eta) dk$ ein Minimum wird.

[1]) Übersetzung von W. Ostwald in dieser Zeitschr. **5**, 133 (Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht).

Diese dritte Gestalt wird aus der zweiten folgendermassen hergeleitet. Ist l ein konstanter Faktor, so wird nach den Regeln der Variationsrechnung $\delta\int\varrho(\varepsilon - l\eta)dk = 0,$
wenn $\int\varrho dk = c_2,$
gleichbedeutend sein mit den letzteren obenstehenden drei Gleichungen, oder auch: Jede Lösung jener drei Gleichungen ist eine Lösung der jetzt aufgestellten zwei, und umgekehrt. Es kommt nur darauf an, die Bedeutung von l festzusetzen. Zu diesem Zweck kann man die Temperatur als einen der Parameter annehmen, durch welchen der Zustand eines Raumelementes bestimmt wird.

Lassen wir die anderen beliebigen Parameter und folglich auch die Dichte konstant, so findet man aus $\delta\int\varrho(\varepsilon - l\eta)dk = 0,$

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} - l\frac{d\eta}{d\tau} = 0.$$

Vergleicht man dieses mit einer der ersten Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie: $\tau d\eta = d\varepsilon + pdV,$
so ergiebt sich offenbar, dass die Bedeutung der Grösse l die Temperatur τ_1 ist, welche somit beim Gleichgewicht konstant sein soll. Jene dritte Gestalt des Gleichgewichtprinzips ist darum einfacher in der Anwendung als die beiden vorhergehenden, weil erstens drei Gleichungen zu zwei reduziert sind, ohne dass damit die Allgemeinheit der Lösung irgendwie eingeschränkt ist (die Hinzufügung, dass τ_1 unveränderlich sein soll, schliesst keinen einzigen denkbaren Gleichgewichtszustand aus); und zweitens, weil der Ausdruck $\varepsilon - \tau_1\eta$, die sogenannte Freie Energie, aus der Zustandsgleichung sofort hergeleitet werden kann, wenigstens für homogene Phasen.

Es besteht noch eine vierte Gestalt für das Gleichgewichtsprinzip, nämlich folgende: Eine gegebene Substanz ordnet sich bei gegebener Temperatur und bei gegebenem Druck derart an, dass der Gesamtwert von $\varepsilon - \tau_1\eta + p_1 V$ ein Minimum wird. Es würde nicht schwer sein, diesen Ausdruck aus den vorhergehenden zu deduzieren. Er liefert Lösungen, welche naturgemäss auf Fälle beschränkt sind, wo der Druck unveränderlich ist, bei denen folglich äussere Kräfte ausgeschlossen sind, und ist also weniger allgemein als die dritte Form.

§ 3.

Anwendung auf das Gleichgewicht einer einzigen Substanz bei Nicht-Beachtung der kapillaren Erscheinungen.

In jedem Punkte des gegebenen Raumes ist, bei gegebener Temperatur, der Zustand bestimmt durch die Dichte oder das spezifische

Volum. Damit ist jedoch nicht gesagt, dass auch die Grösse ε oder $\varepsilon - \tau_1 \eta$ gänzlich durch diese Dichte bestimmt ist. Jene Grösse wird auch von der Dichte in den angrenzenden Punkten abhängig sein. Setzen wir sie deshalb nur von der Dichte abhängig, so werden wir im allgemeinen einen Fehler machen, welcher Fehler jedoch gänzlich verschwinden wird, wenn das gesuchte Gleichgewicht ebenfalls eine homogene Verteilung der Substanz fordert. Es bleibt dann nur für die Grenzen, wo die Substanz die Wände berührt, ein Fehler bestehen. Für den Fall, dass die Substanz sich in zwei Teile von ungleicher Dichte im Gefäss anordnet, tritt dabei eine andere Schicht auf, die Grenzschicht, wo die Herleitung einen Fehler lässt. Würde jedoch das gesuchte Gleichgewicht derart sein, dass im ganzen Gefäss eine verschiedene Dichte besteht, wie es der Fall ist bei einer Substanz unter der Wirkung der Schwerkraft, so bleibt überall ein Fehler, sei es dann auch, dass dieser von äusserst geringer Grösse ist. In allen diesen Fällen hat man mit kapillaren Erscheinungen zu thun. Setzt man also die Grösse ε und deshalb auch $\varepsilon - \tau_1 \eta$ in jedem Punkt des Raumes als von der Dichte in diesem Punkt bestimmt, so findet man die Gleichgewichtsbedingungen unter Vernachlässigung der kapillaren Erscheinungen.

Die Gleichgewichtsbedingungen sind dann zu finden aus

$$\left.\begin{aligned} \delta \int \varrho(\varepsilon - \tau_1 \eta)\, dk &= 0 \\ \text{und} \qquad \int \varrho\, dk &= c, \end{aligned}\right\}$$

oder, wenn für $\varepsilon - \tau_1 \eta$ gesetzt wird ψ, aus

$$\delta \int \varrho \psi\, dk = 0$$

und

$$\int \varrho\, dk = c.$$

Man kann dieses zurückführen zu der Variation eines Integrales ohne Nebenbedingung, wenn das zweite Integral, mit einen konstanten Faktor multipliziert, vom ersten Integral subtrahiert wird, und dann zu setzen

$$(\delta \int \varrho\, \psi - \mu_1)\, dk = 0,$$

oder

$$\int \delta \varrho \left(\psi + \varrho \frac{\partial \psi}{\partial \varrho} - \mu_1\right) dk = 0.$$

Deshalb soll in jedem Punkt des Raumes

$$\psi + \varrho \frac{\partial \psi}{\partial \varrho} = \mu_1$$

sein, oder mit Berücksichtigung der Relation $\varrho = \frac{1}{V}$,

$$\psi - V\frac{\partial \psi}{\partial V} = \mu_1,$$

oder
$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V = \mu_1.$$

Es soll also die Dichte in jedem Raumelement derart sein, dass die zwei Grössen τ_1 und μ_1 überall denselben Wert haben, wobei noch, wenn keine äusseren Kräfte wirken, die Gleichheit einer dritten Grösse hinzukommt, nämlich des Druckes p.

Dass auch der Wert von p überall gleich sein muss, geht aus der Differenzierung obiger Gleichung hervor:

$$d\varepsilon - \tau_1 d\eta + p dV + V dp = 0,$$

und da $d\varepsilon = \tau_1 d\eta - p dV$, wenn ε keine Funktion der Koordinaten ist, so folgt $dp = 0$ oder $p =$ Konstante, $= p_1$.

Der Forderung der Gleichheit der Werte der drei Grössen τ_1, μ_1 und p_1 kann bei einem einzigen Körper nur genügt werden, wenn das Gefäss entweder mit nur einer homogenen Phase gefüllt ist, oder mit zwei Phasen[1]).

Die gefundenen Bedingungen machen nun gehörigerweise $\delta \int \varrho(\psi - \mu_1) dk = 0$.

Soll aber $\int \varrho(\psi - \mu_1) dk$ Minimum werden, so muss $\delta^2 \int$ positiv sein.

Nun ist
$$\delta^2 \int \varrho(\psi - \mu_1) dk = \int (\delta \varrho)^2 \frac{\partial^2 [\varrho(\psi - \mu_1)]}{\partial \varrho^2} dk,$$

deshalb

$$2\frac{\partial \psi}{\partial \varrho} + \varrho \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varrho^2} > 0.$$

Letztere Bedingung wird einfacher, wenn man statt ϱ schreibt $\frac{1}{V}$. Sie wird alsdann:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} > 0,$$

oder
$$-\frac{\partial p}{\partial V} > 0.$$

Nicht jede gegebene Substanzmenge kann sich deshalb in einem Gefäss von bestimmter Grösse in homogener Phase anordnen, oder — wenn man sich die Menge gegeben denkt, z. B. die Gewichtseinheit — nicht bei jeder Grösse des Gefässes kann homogene Verteilung stattfinden. Nur wenn das Volum einen solchen Wert hat, dass die ψ-Kurve

[1]) Siehe Fig. 1, Seite 6 der Theorie Moléc., Arch. Neerl. T. XXIV. (Seite 136 der genannten Ostwaldschen Übersetzung.)

für homogene Zustände[1]) die konvexe Seite nach unten wendet, ist die Phase stabil. Für Volumen zwischen den Inflexionspunkten der Kurven ist dagegen der Zustand labil und deshalb als homogene Phase nicht realisierbar. In diesen Fällen muss sich die Substanz in zwei Phasen trennen, jede von solcher Dichte, als durch die Volume der Berührungspunkte der Doppeltangente angegeben wird. Wenn die genannte Trennung stattfinden kann, so wird auch, wenn der Zustand bei homogener Phase stabil sein würde, letzterer sich sogar gewöhnlich nicht zeigen. Alsdann genügt der Gesamtwert von ψ wohl der Forderung eines Minimumwertes, aber bei Trennung ist die Summe der ψ-Werte für die zwei Teile doch noch geringer — und ein derartiger Zustand ist dann auch von grösserer Stabilität. Die Summe der ψ-Werte wird bei dieser Trennung gegeben durch einen Punkt auf der Doppeltangente. Es ergiebt sich deshalb, dass aus der Stabilität eines Zustandes wohl hervorgeht, dass dieser möglich ist, aber dass der Beweis der Stabilität einer Phase noch ergänzt werden muss durch die Untersuchung, ob vielleicht noch Zustände möglich sind mit einem Gesamtwerte für ψ, welcher kleiner ist als der gefundene Minimalwert. Findet Trennung statt, so giebt es Punkte, nämlich in der Grenzschicht, wo der Wert von $\varepsilon - \tau_1 \eta$ nicht bloss eine Funktion der Dichte ist (und dieses ist doch für alle Punkte im Gefäss vorausgesetzt), mit andern Worten, es wird sich gegen die gefundenen Forderungen, welchen zwei koëxistierende Phasen genügen sollen, noch die Einwendung geltend machen, dass dieselben in nicht vollkommen richtiger Weise gefunden sind.

§ 4.

Herleitung des Gleichgewichts mit Rücksicht auf die Kapillarität.

Man würde das kapillare Problem vollständig lösen können, wenn man imstande wäre, die Grösse $\varepsilon - \tau_1 \eta$ für jeden Punkt auszudrücken in Werten der Dichte daselbst und der Dichtedifferenzen mit den umgebenden Phasen, bis soweit als die molekularen Kräfte noch bemerkbar sind. Man hat also um jeden Punkt als Mittelpunkt eine Kugel zu legen mit einem Radius, welcher der Wirkungsweite der molekularen Kräfte entspricht, und innerhalb dieser Kugel eine beliebige Stoffverteilung vorauszusetzen, und dann die Energie und Entropie für die Dichte im Zentrum auszudrücken als Funktion dieser Dichte und sovieler Parameter als erforderlich sind für die umgebende Dichte. Bei jener be-

[1]) Siehe Fig. 2, l. c. S. 7. (Seite 137 der Übersetzung.)

liebigen Verteilung der umgebenden Dichte darf und muss man sich selbstverständlich führen lassen durch das, was wir im im voraus vom einzutretenden Gleichgewicht wissen. Man wird alsdann an die Möglichkeit sowohl plötzlicher als fliessender Dichteänderungen denken müssen. Letztere werden jedenfalls sich zeigen, denn gleich wie eine Gasschicht, auf einen festen Körper kondensiert, wohl eine stetige, wenn auch rasche Dichteänderung zeigen wird, wird auch der Dampf über einer Flüssigkeit eine Verdichtung zeigen, welche wenigstens anfänglich kontinuierlich sein wird.

Die Schwierigkeit jedoch, die Energie auszudrücken, wenn in der Nähe eines Punktes diskontinuierliche Dichteänderungen bestehen, hat mich dazu geführt, nur den Fall kontinuierlicher Dichteänderungen der Rechnung zu unterwerfen. In diesem Fall wird wohl die Energie nicht bloss von der Dichte abhängig sein, aber die übrigen Parameter, welche im Ausdruck $\varepsilon - \tau_1 \eta$ für diesen Punkt erscheinen, bieten sich von selbst dar.

Zieht man nämlich aus jenem Punkte eine Gerade und misst darauf die Strecke h, so sind die neuen Parameter die Grössen $\frac{d\varrho}{dh}$, $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$, u. s. w. Und weiss man zuvor, dass die Dichte in paralellen Schichten immer gleich gross sein wird, so braucht man die Gerade, auf welcher h gemessen wird, nur in einer Richtung zu ziehen, nämlich senkrecht auf die parallelen Schichten.

§ 5.

Berechnung der Energie bei parallelen ebenen Schichten mit kontinuierlicher Dichteänderung.

Denken wir uns in einem Gefäss mit vertikalen Wänden unten eine Flüssigkeit, oberhalb derselben den gesättigten Dampf. Seien die Dichten ϱ_1 und ϱ_2, wo $\varrho_1 > \varrho_2$. Die Oberfläche denken wir uns horizontal, und obgleich dieses nur unter dem Einfluss der Schwerkraft der Fall sein wird, werden wir, um nutzlose Komplikationen in der Rechnung, welche von äusseren Kräften herrühren würden, zu umgehen, die Schwerkraft keine andere Rolle spielen lassen, als dass sie die Schichten horizontal legt.

Man könnte sich jedoch, falls man gegen jene Inkonsequenz Einwände erheben möchte, ein horizontales Flüssigkeitshäutchen denken, während oberhalb und unterhalb desselben sich Dampf befinden.

Ziehen wir eine Gerade senkrecht auf die Schichten, und messen wir darauf die Strecke h. Der Wert $h = 0$ sei im Inneren der grösseren

Flüssigkeitsdichte ϱ_1 gedacht. Dort ist deshalb die Energie überall ein Funktion von ϱ_1 und kann man sie für die Masseneinheit darstellen durch

$$\varepsilon_1 = C - a\varrho_1,$$

wo a die Konstante der Zustandsgleichung ist, wenn als Einheit der Dichte diejenige genommen wird, welche der Dampf bei 0° und 76 cm Druck besitzt. In der Grösse C ist die kinetische Energie eingeschlossen, welche, da τ_1 konstant bleibt, als eine Konstante betrachtet werden darf. Verlegen wir die Masseneinheit aus dem Raum der unveränderlichen Dichte ϱ_1 nach einem Punkt der Grenzschicht auf einer Höhe h, wo die Dichte ϱ und die Energie ε ist, so wird daselbst nicht sein

$$\varepsilon = C - a\varrho,$$

es sei denn in einem speziellen Fall, nämlich im Falle, dass die Kugel, von welcher der betrachtete Punkt das Zentrum ist, in ihrer unteren Hälfte eine grössere Dichte haben würde, welche gerade der geringeren Dichte im oberen Teil der Attraktionssphäre gleich, und in nämlicher Weise wie diese verteilt ist. Schon hieraus ist zu ersehen, dass die Korrektion, welche in letzterer Gleichung anzubringen ist, die Grösse $\frac{d\varrho}{dh}$ nicht enthalten wird. Setzen wir die Kraft, mit welcher die nach oben verlegte Masseneinheit nach unten zurückgezogen wird, $= f(h)$, so wird:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \tfrac{1}{2}\int_0^h f(h)\,dh.$$

Die Arbeit nämlich, welche geleistet werden muss zur Zurücklegung der Strecke h, ist $= \int_0^h f(h)\,dh$, und die Hälfte dieser Arbeit wird zurückgefunden als vermehrte Energie des Teilchens, die andere Hälfte als vermehrte Energie der umgebenden Stoffmenge.

Wir müssen deshalb, zur Bestimmung der Energie pro Masseneinheit in der Entfernung h, den Wert von $f(h)$ wissen.

Wir werden uns dazu für einen Augenblick die Schichten, welche auf den Punkt mit der Masseneinheit Einfluss ausüben, gelegen denken in Entfernungen u von der Schicht, wo das Teilchen sich befindet, und u positiv nehmen für die oberen Schichten und negativ für die unteren. Um $f(h)$ zu finden, werden wir die Kraft, mit welcher die unteren Schichten nach unten ziehen, zu vermindern haben um diejenige, mit der die oberen Schichten nach oben ziehen.

Schneiden wir aus der Schicht, welche auf einem Abstand u nach unten liegt und eine Dicke du besitzt, einen Ring, welcher zum Zentrum hat den Fusspunkt der Senkrechten aus dem Punkte, für den wir $f(h)$ zu bestimmen wünschen. Sei der Radius dieses Ringes t und der Inhalt $2\pi t dt du$, dann ist die vertikale Komponente der Attraktion

$$\varrho_{h-u} 2\pi t dt du \frac{u}{r} \varphi(r),$$

wenn r die Entfernung ist des betrachteten Punktes vom ringförmigen Raum und $\varphi(r)$ die Kraft, womit zwei Masseneinheiten in der Entfernung r sich anziehen.

Die vertikale Komponente der von der ganzen Schicht ausgeübten Attraktion ist folglich

$$\int_{t=0}^{t=\infty} \varrho_{h-u} 2\pi t dt du \frac{u}{r} \varphi(r).$$

Nun ist

$$r^2 = u^2 + t^2, \text{ oder } r dr = t dt.$$

Die vertikale Komponente kann somit auch gefunden werden aus

$$\int_{r=u}^{r=\infty} \varrho_{h-u} 2\pi u du \varphi(r) dr.$$

Setzen wir $\varphi(r) dr = -d\zeta(r)$, so wird letzteres Integral $\varrho_{h-u} 2\pi u \zeta(u) du$, wenn wir die gewöhnliche Voraussetzung einführen, dass $\zeta(\infty) = 0$ ist; und setzen wir $2\pi u \zeta(u) du = -d\psi(u)$, so kann die Attraktion der Schicht du ausgedrückt werden durch

$$-\varrho_{h-u} d\psi(u).$$

Bliebe die Dichte in allen Schichten, welche in grösserer Entfernung vom betrachteten Punkte als u gelegen sind, die nämliche, so würde die Gesamtattraktion dieser Schichten sein

$$\varrho_{h-u} \psi(u),$$

woraus die Bedeutung von $\psi(u)$ hervorgeht. Diese Funktion ist nämlich die Attraktion, welche auf die Masseneinheit ausgeübt wird von allen Schichten, gelegen in Entfernungen zwischen u und ∞, wenn ihre Dichte unveränderlich $= 1$ ist. Hört die Attraktion auf in einer Entfernung, welche dem Radius der Wirkungssphäre gleich ist, so stellt $\psi(u)$ auch die Attraktion dar, welche von einem Kugelsegment ausgeübt wird, welches im Abstande u anfängt, wenn die Dichte der Substanz im Segmente überall $= 1$ ist.

Denken wir uns jetzt zwei Schichten, eine an der Stelle $h - u$, die andere an der Stelle $h + u$, so üben diese beiden eine Kraft nach

unten aus, deren Betrag gegeben wird durch

$$d\psi(u)\{-\varrho_{h-u}+\varrho_{h+u}\}.$$

Für sämtliche Schichten ist daher die Kraft nach unten:

$$-\int_0^\infty d\psi(u)\{\varrho_{h-u}-\varrho_{h+u}\},$$

oder nach partieller Integration:

$$-\psi(u)\Big[\varrho_{h-u}-\varrho_{h+u}\Big]_0^\infty+\int_0^\infty\psi(u)du\left\{\frac{\partial\varrho_{h-u}}{\partial u}-\frac{\partial\varrho_{h+u}}{\partial u}\right\}.$$

Das integrierte Glied ist für beide Grenzen $=0$; für $u=\infty$, weil $\psi(u)$ dann $=0$ ist, für $u=0$, weil $\varrho_{h-0}=\varrho_{h+0}$ ist.

Wir finden folglich:

$$f(h)=\int_0^\infty\psi(u)du\left\{\frac{\partial\varrho_{h-u}}{\partial u}-\frac{\partial\varrho_{h+u}}{\partial u}\right\}.$$

Nun ist

$$\varrho_{h-u}=\varrho_h-u\frac{\partial\varrho_h}{\partial h}+\frac{u^2}{2!}\frac{\partial^2\varrho_h}{\partial h^2}-\frac{u^3}{3!}\frac{\partial^3\varrho_h}{\partial h^3}+\cdots,$$

somit
$$\frac{\partial\varrho_{h-u}}{\partial u}=-\frac{\partial\varrho_h}{\partial h}+u\frac{\partial^2\varrho_h}{\partial h^2}-\frac{u^2}{2!}\frac{\partial^3\varrho_h}{\partial h^3}+\cdots.$$

Gleicherweise

$$\frac{\partial\varrho_{h+u}}{\partial u}=\frac{\partial\varrho_h}{\partial h}+u\frac{\partial^2\varrho_h}{\partial h^2}+\frac{u^2}{2!}\frac{\partial^3\varrho_h}{\partial h^3}+\cdots,$$

deshalb

$$f(h)=\int_0^\infty 2\psi(u)du\left\{-\frac{\partial\varrho_h}{\partial h}-\frac{u^2}{2!}\frac{\partial^3\varrho_h}{\partial h^3}-\cdots\right\},$$

oder wenn wir nur die ersten zwei Glieder in Betracht ziehen,

$$f(h)=-2\frac{d\varrho_h}{dh}\int_0^\infty\psi(u)du-\frac{2}{2!}\frac{d^3\varrho_h}{dh^3}\int_0^\infty u^2\psi(u)du.$$

Von diesen Integralen hat das zweite einen viel geringeren Wert als das erstere, weil jedes Element des zweiten noch einen Faktor u^2 enthält und u immer sehr klein ist; höchstens der Attraktionsphäre gleich.

Das erstere jener zwei Integrale ist die Grösse K von Laplace für eine Dichte $=1$. Das fehlende Integral $\int_0^\infty u\psi(u)du$ würde die Grösse H von Laplace sein für die nämliche Dichte.

Für $\int_0^h f(h)dh$ finden wir nunmehr:

$$-2(\varrho_h-\varrho_1)\int_0^\infty \psi(u)du - \left(\frac{d^2\varrho_h}{dh^2}\right) - \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)_0 \int_0^\infty u^2\psi(u)du.$$

Ist nun der Punkt $h=0$ im homogenen Teile mit der Dichte ϱ_1 gelegen, so ist $\left(\frac{d^2\varrho_h}{dh^2}\right)_0=0$.

Für ε fanden wir $\varepsilon_1+\frac{1}{2}\int^h f(h)dh$; dieses wird somit

$$\varepsilon = C - a\varrho_1 - (\varrho-\varrho_1)\int_0^\infty\psi(u)du - \frac{1}{2}\frac{d^2\varrho_h}{dh^2}\int_0^\infty u^2\psi(u)du.$$

Nach der Herleitung der Zustandsgleichung ist $a=\int_0^\infty\psi(u)du$, und setzen wir $\int_0^\infty u\psi(u)du=c_1$ und ebenso $\int_0^\infty u^2\psi(u)du=c_2$, so können wir die Energie für die Masseneinheit im Punkte h darstellen durch

$$\varepsilon = C - a\varrho - \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}.$$

Hätten wir uns in der Entwickelung von ϱ_{h-u} und ϱ_{h+u} nicht auf einzelne Glieder beschränkt, so würden wir gefunden haben:

$$\varepsilon = C - a\varrho - \frac{c_2}{2!}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4} - \ldots.$$

Es ist gewiss überraschend, dass gerade der Faktor, welcher von Laplace als charakteristisch für die Kapillarität betrachtet wird, nicht in der Energiegleichung zu Tage tritt, und dass also diese Grösse auch nicht in der weiteren Entwickelung dieser Theorie der Kapillarität erscheinen wird. Der Faktor, welcher in unserer Theorie die kapillaren Erscheinungen wird erklären müssen, ist c_2, und diese Grösse ist soviel mal kleiner als c_1, als wie c_1 in a enthalten ist. Und leicht könnte dieser Umstand zu der Meinung veranlassen, dass bei Annahme kontinuierlicher Dichteänderung die Grösse der kapillaren Energie so klein sich ergeben würde, dass sie gar nicht mit dem Betrage stimmen würde, den der Versuch für sie gefunden hat; es sei denn, dass man der Wirkungssphäre eine Dimension erteilt, welche wiederum mit anderen Beobachtungen in Widerspruch kommt. Im folgenden wird sich jedoch ergeben

dass diese Bedenken nur illusorisch sind. Eine grössere Schwierigkeit liegt in der Entscheidung, ob mit genügendem Annäherungsgrad $\varepsilon = C - a\varrho - \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ gesetzt werden darf. Die aufeinander folgenden Koëffizienten c_4, c_6 etc. sind einer derartigen Dimension, dass $\frac{c_6}{c_4}$ von der gleichen Grössenordnung wie $\frac{c_4}{c_2}$ und $\frac{c_2}{a}$ ist, und wir können diesem Quotienten also eine Dimension erteilen gleich dem Quadrat des Attraktionsradius. Doch ist es vielleicht möglich, dass die Faktoren, mit welchen die Grössen c_4, c_6 etc. multipliziert werden müssen, wachsen, so dass $\frac{d^2\varrho}{dh^2} : \varrho = \frac{d^4\varrho}{dh^4} : \frac{d^2\varrho}{dh^2} =$ etc. als umgekehrt proportional mit der zweiten Potenz der Dicke der Übergangsschicht betrachtet werden können. Ob wir deshalb mit genügender Genauigkeit die Glieder $\frac{c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4}$ etc. vernachlässigen können, wird davon abhängig sein, ob die Dicke der Übergangsschicht als gross bezüglich dem Attraktionsradius betrachtet werden kann; und es dünkt mich, dass nichts gegen diese Annahme streitet. Im Gegenteil, optische Beobachtungen scheinen darauf hinzuweisen. Dennoch bleibt dies eine Frage, welche der genaueren Prüfung bedarf, sei es auch, dass ich mich einstweilen auf das Glied mit c_2 beschränken werde[1]).

Bevor wir den Wert von $\psi = \varepsilon - \tau_1\eta$ angeben können, soll erst noch die Frage beantwortet werden, ob der Wert von η in der Übergangsschicht nur durch die Dichte bestimmt wird. Es dünkt mir wahrscheinlich, dass dies der Fall ist; auch Gibbs neigt offenbar zu dieser Meinung (siehe Seite 382 seiner bekannten Abhandlung). Die Entropie ist meines Erachtens in jedem Punkte bestimmt durch die Geschwindigkeit der molekularen Bewegung und durch die Anzahl der Stösse; jedenfalls fehlt uns jetzt noch jede Andeutung, aus welcher wir schliessen könnten, welche Abänderung in der Grösse der Entropie angebracht werden müsste durch den Unterschied im Zustande der umgebenden Masse. Ich fühle mich dadurch entschuldigt, wenn nicht berechtigt, bei der Ausarbeitung des Problems die Entropie nur von der Dichte abhängig zu setzen.

§ 6.

Die Gestalt des Integrals der freien Energie bei veränderlicher Dichte und Herleitung des Gesetzes der Veränderlichkeit der Dichte.

Die freie Energie für eine Phase, deren spezifisches Volum $= V$ ist, wird bekanntlich ausgedrückt durch $-\int p\,dV$. Ist folglich die Zu-

[1]) Siehe wegen der vollständigen Gleichung den letzten Teil dieser Abhandlung.

standsgleichung bekannt, so kann die freie Energie sogleich berechnet werden. Mit $p = \frac{R\tau}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ wird $\psi = -R\tau \log(V-b) - \frac{a}{V}$, oder wenn $\frac{1}{V} = \varrho$ gesetzt wird, $\psi = -R\tau \log\left(\frac{1}{\varrho} - b\right) - a\varrho$. Die Abänderung, welche dieser Ausdruck bei veränderlicher Dichte erleidet, besteht nach dem Vorhergehenden darin, dass man das Glied $-\frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ zufügt. Um die Folgerungen, welche mit der speziellen Gestalt der Zustandsgleichung verbunden sind, von denjenigen zu trennen, welche davon nicht abhängig sind, werde ich $-\int p\,dV$ durch $f(\varrho)$ andeuten[1]). Die freie Energie für die Masseneinheit ist daher:

$$\psi = f(\varrho) - \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2},$$

und somit der Gesamtwert der freien Energie $\int \varrho\left[f(\varrho) - \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right]dh$, wenn der Querschnitt des Gefässes, in welchem sich die parallelen ebenen Schichten befinden, die Einheit ist, während $\int \varrho\,dh$ die gegebene Stoffmenge bezeichnet.

Das Gleichgewicht erfordert somit:

$$\left.\begin{aligned} \delta\int \varrho\left[f(\varrho) - \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right]dh = 0, \\ \text{wenn} \qquad \int \varrho\,dh = \text{Konst.} \end{aligned}\right\}$$

Subtrahiert man μ_1-mal das zweite Integral vom ersteren, so hat man nur die Bedingungen zu suchen, unter welchen

$$\delta\int \varrho\left[f(\varrho) - \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \mu_1\right]dh = 0.$$

Dieses ist ein bekanntes Problem der Variationsrechnung, dessen Behandlung vollkommen scharf anzugeben ist. Die Funktion unter dem Integralzeichen enthält zwei Parameter: ϱ und $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$, welche beide variiert werden sollen, aber deren Variationen nicht voneinander unabhängig sind[2]).

Setzen wir das Integral zur Abkürzung $= I$, so ist

$$\delta I = \int \delta\varrho\left[f(\varrho) + \varrho\frac{\partial f}{\partial\varrho} - \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \mu_1\right]dh - \int \frac{c_2}{2}\varrho . \delta\frac{d^2\varrho}{dh^2}dh.$$

Durch partielle Integration muss $-\frac{c_2}{2}\int \varrho . \delta\frac{d^2\varrho}{dh^2}dh$ auf einen Ausdruck zurückgeführt werden, wo $\delta\varrho$ unter dem Integralzeichen vorkommt.

---

[1]) Siehe Zusatz I.

[2]) Auf eine mögliche Änderung von c_2 mit dem Zustand der Flüssigkeit, also mit ϱ und τ, wird hier keine Rücksicht genommen; vergleiche Zusatz I.

Nun ist

$$-\frac{c_2}{2}\int \varrho . \delta \frac{d^2 \varrho}{dh^2} dh = -\frac{c_2}{2}\int \varrho \frac{d}{dh}\left(\delta \frac{d\varrho}{dh}\right) dh =$$

$$= -\frac{c_2}{2}\left[\left\{\varrho . \delta \frac{d\varrho}{dh}\right\}_-^+ - \int \delta \frac{d\varrho}{dh} \cdot \frac{d\varrho}{dh} dh\right] = -\frac{c_2}{2}\left[\left\{\varrho . \delta \frac{d\varrho}{dh}\right\}_-^+ - \int \frac{d\varrho}{dh}\frac{d(\delta\varrho)}{dh} dh\right] =$$

$$= -\frac{c_2}{2}\left[\left\{\varrho . \delta \frac{d\varrho}{dh}\right\}_-^+ - \left\{\frac{d\varrho}{dh}\delta\varrho\right\}_-^+ + \int \delta\varrho \cdot \frac{d^2\varrho}{dh^2} dh\right] = -\frac{c_2}{2}\int \delta\varrho \cdot \frac{d^2\varrho}{dh^2} dh,$$

deshalb $$\delta I = \int \delta\varrho \left[f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - c_2 \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \mu_1\right] dh.$$

Die Bedingungen, welchen bei Gleichgewicht im ganzen Gefäss genügt werden soll, findet man jetzt, indem man den Faktor von $\delta\varrho$ gleich Null setzt, und folglich:

$$f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - c_2 \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \mu_1 = 0. \tag{1}$$

Wir setzten $\left\{\varrho . \delta \frac{d\varrho}{dh}\right\}_-^+$ und $\left\{\frac{d\varrho}{dh}\delta\varrho\right\}_-^+ = 0$, weil an den Grenzen des Gefässes Flüssigkeit und Dampf weit genug von der Grenzschicht entfernt sind, damit $\varrho =$ konst. und deshalb $\frac{d\varrho}{dh}$ und $\delta \frac{d\varrho}{dh} = 0$. Daselbst ist folglich auch $\frac{d^2\varrho}{dh^2} = 0$, d. h. für jene Flüssigkeit und Dampf kommen wir auf die nämlichen Gleichgewichtsbedingungen zurück, wie bei Vernachlässigung der kapillaren Erscheinungen, nämlich

$$\varepsilon_1 - \tau_1 \eta_1 + p_1 V_1 = \mu_1 \text{ und } \varepsilon_2 - \tau_2 \eta_2 + p_1 V_2 = \mu_1.$$

μ_1 ist somit diejenige Funktion, welche gewöhnlich das thermodynamische Potential genannt wird.

Wenn man für die Teile der Grenzschicht die Grösse $\varepsilon - \tau_1 \eta + pV$ berechnet, findet man aber nicht den Wert μ_1. Man findet für die Differenz im allgemeinen $\sum_1^\infty \frac{c_{2n}}{2n!}\frac{d^{2n}\varrho}{dh^{2n}}$, und somit, da wir uns auf das erste Glied beschränken,

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + pV - \mu_1 = \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}. \tag{2}$$

Man beachte aber, dass p in allen Teilen des Gefässes und somit auch in der Grenzschicht die Grösse $-\frac{\partial f}{\partial V}$ ist, d. h. diejenige Funktion von V, welche die Zustandsgleichung für eine homogene Phase im Falle

gleichmässiger Dichte für p angiebt. Es ist deshalb nicht erlaubt, in der Grenzschicht p als den dort herrschenden Druck zu betrachten. Der Wert von p in irgend einem Punkte ist folglich derjenige einer Funktion, welche den Druck darstellen würde, falls die Dichte in jenem Punkte nicht von anderen Dichten umgeben war. Ausserhalb der Grenzschicht koïnzidiert somit der Wert von p mit dem Druck.

Gleichung (1) giebt das Gesetz für die Veränderlichkeit der Dichte in der Grenzschicht in der Gestalt

$$c_2 \frac{d^2 \varrho}{d h^2} = f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - \mu_1,$$

und es ist nicht schwer zu ersehen, wie nach dieser Gleichung die Dichte der Flüssigkeit in diejenige des Dampfes übergeht. Schreiben wir dazu diese Gleichung:

$$c_2 \frac{d^2 \frac{1}{V}}{d h^2} = \psi' + p V - \mu_1,$$

wo ψ' und p die Werte bezeichnen, welche diese Funktionen für eine homogene Phase mit dem spezifischen Volum V besitzen. [ψ' somit $= -\int p d V = f(\varrho)$.]

In Fig. 2 (5, 137) ist der Verlauf von ψ' für solche Phasen dargestellt; legt man an die ψ'-Kurve eine beliebige Tangente, so ist der Abschnitt in der ψ'-Axe $= \psi' + pV$, mit der Bedeutung, welche daran in obenstehender Gleichung zuerteilt werden soll. Die Bedeutung von μ_1 ist die in der ψ-Axe abgeschnittene Länge der Doppeltangente. Am Anfang der Grenzschicht, von der Flüssigkeitsseite ausgehend, ist $\psi' + pV = \mu_1$ und folglich $\frac{d^2 \varrho}{d h^2} = 0$. Aber bei grösseren Volumen oder kleineren Werten von ϱ, ist nach der citierten Fig. 2, $\psi' + pV - \mu_1$ negativ. Dieses bleibt der Fall, bis ein Volum erreicht wird, wo $\psi' + pV - \mu_1$ wiederum $= 0$ ist. Man findet dieses Volum, wenn man aus dem Schnittpunkt der Doppeltangente mit der ψ'-Axe eine Tangente an die ψ'-Kurve legt, welche dann selbstverständlich im labilen Teile die Kurve berühren wird. Für noch grössere Volume bleibt $\psi' + pV$ stets grösser als μ_1, und ist folglich $\frac{d^2 \varrho}{d h^2}$ fortwährend positiv, bis diese Grösse wiederum $= 0$ ist, wenn die Dampfdichte erreicht wird. Nimmt man also eine Senkrechte auf der Grenzschicht zur h-Axe, und stellt man die Dichten durch die Ordinaten dar, so bekommt man nebenstehende einfache Figur.

Man würde gleich gut Fig. 1 (5, 136) benutzen können, um auf einen derartigen Verlauf der Dichte zu schliessen. Ist doch in Fig. 1

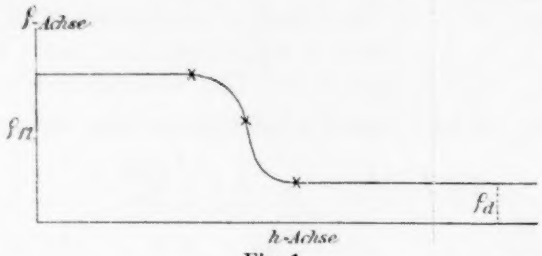


Fig. 1.

der Wert von $\psi' + pV$ als Ordinate aufgesetzt. Die Abscisse ist zwar der Druck p, aber da nach dem Verlauf der Isotherme die Relation zwischen p und V oder p und ϱ bekannt ist, giebt dies geringe Schwierigkeit. Der Wert von μ_1 ist in dieser Figur die Ordinate des Punktes e. Indem man von e ausgeht und auf dem Flüssigkeitszweig bleibt, kommt man zuerst nach c. Fortwährend ist $\psi' + pV - \mu_1$ negativ gewesen und erreicht bei c den grössten negativen Wert. Dort hat somit auch $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ den grössten negativen Wert. Indem man von c aus fortfährt, den labilen Zweig entlang, so fängt $\psi' + pV$ wiederum an sich dem Werte μ_1 zu nähern. Irgendwo zwischen c und b ist die Differenz $= 0$, und dieser Punkt würde auf dem Zweig cb bestimmt werden können durch eine der p-Axe parallele Gerade aus e. Im Punkte b ist $\psi' + pV - \mu_1$ am grössten positiv, und dort findet man deshalb denjenigen Wert von p, und somit auch denjenigen Wert von ϱ, wo die Kurve $\varrho = F(h)$ den grössten positiven Wert von $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ besitzt.

§ 7.

Prüfung der Stabilität.

Ist wirklich der Verlauf der Dichten, wie oben angegeben wurde, so sind also Dichten vorhanden, welche, in einen endlichen Raum ausgebreitet, labil sein würden. Schon die Voraussetzung kontinuierlicher Dichteänderung veranlasst notwendig diesen Umstand. Gelingt es, die Stabilität der hergeleiteten Dichteverteilung zu demonstrieren, so wird sich somit ergeben, dass Phasen, welche labil sind bei Ausbreitung in einem endlichen Raum, dagegen stabil sein können, wenn sie Übergänge zwischen anderen Dichten bilden.

Das Kennzeichen der Stabilität wird dem Vorzeichen von $\delta^2\int\varrho\left\{f(\varrho)-\frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}-\mu_1\right\}dh$ entnommen werden müssen. Ergiebt sich dasselbe positiv, so ist die freie Energie wirklich ein Minimum, sobald der Stoff sich in der besprochenen Weise angeordnet hat — und es wird die hergeleitete Stoffverteilung in der That verwirklicht werden können.

Lassen wir in der Folge den Index bei c_2 fort, so ist

$$I=\int\left\{\varrho\left[f(\varrho)-\mu_1\right]-\frac{c}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right\}dh,$$

und
$$\delta I=\int\left\{\delta\left[\varrho\left(f(\varrho)-\mu_1\right)\right]-\frac{c}{2}\left[\varrho.\delta\frac{d^2\varrho}{dh^2}+\delta\varrho\cdot\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right]\right\}dh.$$

Nun sahen wir oben, dass $\int\varrho.\delta\frac{d^2\varrho}{dh^2}dh=\int\delta\varrho\cdot\frac{d^2\varrho}{dh^2}dh$, so dass

$$\delta I=\int\left\{\delta\left[\varrho\left(f(\varrho)-\mu_1\right)\right]-c\delta\varrho\cdot\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right\}dh,$$

und deshalb

$$\delta^2 I=\int\left\{\delta^2\left[\varrho\left(f(\varrho)-\mu_1\right)\right]-c\delta\varrho\cdot\delta\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right\}dh,$$

oder
$$\delta^2 I=\int\left\{\delta^2\left[\varrho\left(f(\varrho)-\mu_1\right)\right]-c\delta\varrho\cdot\frac{d^2(\delta\varrho)}{dh^2}\right\}dh,$$

weil
$$\delta\frac{d^2\varrho}{dh^2}=\frac{d}{dh}\left(\delta\frac{d\varrho}{dh}\right)=\frac{d}{dh}\left(\frac{d(\delta\varrho)}{dh}\right)=\frac{d^2(\delta\varrho)}{dh^2}\text{ ist.}$$

Wir finden somit schliesslich:

$$\delta^2 I=\int\delta\varrho\left\{\frac{\partial^2[\varrho(f(\varrho)-\mu_1)]}{\partial\varrho^2}\delta\varrho-c\frac{d^2(\delta\varrho)}{dh^2}\right\}dh,$$

während
$$\delta I=\int\delta\varrho\left\{\frac{\partial[\varrho(f(\varrho)-\mu_1)]}{\partial\varrho}-c\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right\}dh.$$

Nun ist es immer möglich, für $\delta\varrho$ ein Wertsystem zu finden, derart, dass

$$\frac{\partial^2[\varrho(f(\varrho)-\mu_1)]}{\partial\varrho^2}\delta\varrho'=c\frac{d^2(\delta\varrho')}{dh^2},\text{ und somit }\delta^2 I=0.$$

Ein derartiges System von Variationen in ϱ wird nämlich erhalten, wenn die Schicht mit Beibehaltung der Gleichgewichtsverteilung der Dichte sich selbst parallel verschoben wird, und man die Dichteänderung, welche dabei in jedem Punkte entsteht, als $\delta\varrho'$ annimmt.

Ist $\varrho = F(h)$, so ist, wenn die Variation von h, nämlich δh, mit α bezeichnet wird, $\delta\varrho' = \alpha \frac{d\varrho}{dh}$. Der Gleichgewichtszustand der Schicht wird gegeben durch

$$\frac{\partial[\varrho(f(\varrho) - \mu_1)]}{\partial\varrho} - c\frac{d^2\varrho}{dh^2} = 0,$$

und weil durch Differenzierung dieser Relation hervorgeht:

$$\frac{\partial^2[\varrho(f(\varrho) - \mu_1)]}{\partial\varrho^2}\frac{d\varrho}{dh}dh = c\frac{d^2\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)}{dh^2}dh,$$

so findet man auch, wenn in dieser Gleichung $dh = \alpha$ gesetzt wird:

$$\frac{\partial^2[\varrho(f(\varrho) - \mu_1)]}{\partial\varrho^2}\alpha\frac{d\varrho}{dh} = c\frac{d^2\left(\alpha\frac{d\varrho}{dh}\right)}{dh^2},$$

oder

$$\frac{\partial^2[\varrho(f(\varrho) - \mu_1)]}{\partial\varrho^2}\delta\varrho' = c\frac{d^2(\delta\varrho')}{dh^2}.$$

Nun ist ein solches System von Variationen in ϱ wohl denkbar, aber widerstreitet den Voraussetzungen des Problems, wenigstens für den Fall, dass unten im Gefäss sich Flüssigkeit und oben sich Dampf befindet. Im Falle, dass wir uns eine dünne Flüssigkeitshaut mit Dampf unterhalb und oberhalb desselben denken, wird dieses System möglich sein. Alsdann ist bei Verschiebung der dünnen Haut das Kennzeichen neutralen Gleichgewichts erfüllt — aber wenn auch in jenem Falle das System von Variationen in ϱ möglich ist — für die Prüfung der Stabilität der gegebenen Dichte in der Grenzschicht ist ein anderes System von $\delta\varrho$ notwendig. Nun kann jede andere Änderung von ϱ dargestellt werden durch $\delta\varrho = t\delta\varrho'$. Dann ist:

$$\frac{d^2(\delta\varrho)}{dh^2} = t\frac{d^2(\delta\varrho')}{dh^2} + 2\frac{dt}{dh}\frac{d(\delta\varrho')}{dh} + \delta\varrho' \cdot \frac{d^2t}{dh^2},$$

und wird also

$$\delta^2 I = \int t\delta\varrho' \left\{\frac{\partial^2\{\varrho[f(\varrho) - \mu_1]\}}{\partial\varrho^2}t\delta\varrho' - c\left(t\frac{d^2(\delta\varrho')}{dh^2} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + 2\frac{dt}{dh}\frac{d(\delta\varrho')}{dh} + \delta\varrho' \cdot \frac{d^2t}{dh^2}\right)\right\}dh,$$

was sich reduziert auf

$$\delta^2 I = -c\int t\delta\varrho'\left\{2\frac{dt}{dh}\frac{d(\delta\varrho')}{dh} + \delta\varrho' \cdot \frac{d^2t}{dh^2}\right\}dh,$$

oder
$$\delta^2 I = -c\int t\left\{\frac{dt}{dh}\frac{d(\delta\varrho')^2}{dh} + (\delta\varrho')^2\frac{d^2t}{dh^2}\right\}dh,$$

oder
$$\delta^2 I = -c\int t\frac{d}{dh}\left[(\delta\varrho')^2\frac{dt}{dh}\right]dh.$$

Nach partieller Integration findet man:

$$\delta^2 I = \left[-ct(\delta\varrho')^2\frac{dt}{dh}\right]_-^+ + c\int(\delta\varrho')^2\left(\frac{dt}{dh}\right)^2 dh.$$

Das integrierte Glied, wofür auch $-c\delta\varrho\delta\varrho'\frac{dt}{dh}$ geschrieben werden kann, verschwindet an den Grenzen, wenn für die Flüssigkeit und für den Dampf gegebene Dichten angenommen werden, und nur bezweckt wird, den Einfluss einer anderen Anordnung der Dichte in der Grenzschicht zu untersuchen. Es bleibt somit nur übrig:

$$\delta^2 I = c\int(\delta\varrho')^2\left(\frac{dt}{dh}\right)^2 dh.$$

Dieses Integral ist, weil es nur Quadrate enthält, in allen seinen Elementen positiv. Nur wenn t konstant ist, ist es $= 0$. Aber dann kommt man auf die besprochene parallele Verschiebung zurück.

§ 8.

Die Unveränderlichkeit des Druckes, auch in der Grenzschicht.

Für den Gleichgewichtszustand fanden wir die Gleichung

$$f(\varrho) + \varrho\frac{\partial f}{\partial\varrho} - \mu_1 = c\frac{d^2\varrho}{dh^2}.$$

Setzt man im ersten Gliede $\varrho = \frac{1}{V}$, so wird sie

$$-\int p\,dV + pV - \mu_1 = c\frac{d^2\varrho}{dh^2},$$

wenn p wiederum der Druck ist, welcher mit dem spezifischen Volum V einer homogenen Phase übereinstimmt. Durch Differenzieren bekommen wir:

$$V dp = c d\frac{d^2\varrho}{dh^2},$$

oder
$$dp = c\varrho d\frac{d^2\varrho}{dh^2}.$$

Letztere Gleichung giebt nach der Integration:

$$p + k = c\left\{\varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \tfrac{1}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\right\}.$$

Die Bedeutung der eingeführten Konstante k ist leicht zu finden. Im Inneren der Flüssigkeit und im Inneren des Dampfes, wo sowohl $\frac{d\varrho}{dh}$ als $\frac{d^2\varrho}{d^2h} = 0$ sind, ist $p + k = 0$, d. h. $k = -p_1$, wenn p_1 der äussere Druck ist, welcher deshalb im ganzen Gefäss als eine konstante Grösse erscheint. In der Grenzschicht ist somit:

$$p_1 = p - c\left\{\varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \tfrac{1}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\right\}. \tag{3}$$

Wenn wir der Zustandsgleichung noch p entnehmen, so wird:

$$p_1 = \frac{R\tau}{\frac{1}{\varrho} - b} - a\varrho^2 - c\left\{\varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \tfrac{1}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\right\},$$

aus welcher Gleichung der Druck berechnet werden kann, wenn in einer ebenen Schicht die Dichte ϱ herrscht, und $\frac{d\varrho}{dh}$ und $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ daselbst gegeben sind. Es ist ganz in Übereinstimmung mit dem, was wir von vornherein erwarten können, dass der Druck in irgend einer Schicht unabhängig vom Vorzeichen von $\frac{d\varrho}{dh}$ sich ergiebt. Das Zeichen von $\frac{d\varrho}{dh}$ ist gänzlich abhängig von der Richtung, in welcher h gezählt wird — und diese darf selbstverständlich den Druck nicht beeinflussen. Das Zeichen von $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ ist unabhängig von der Richtung, in welcher h gezählt wird.

Wir können jetzt den Wert des Ausdrucks

$$\varepsilon - \tau_1\eta + p_1 V$$

berechnen, einen Wert, welchen wir zur Bestimmung der kapillaren Energie kennen müssen.

Schreiben wir $\varepsilon - \tau_1\eta + p_1 V = \varepsilon - \tau_1\eta + pV + (p_1 - p)V$.

Nun geht aus der Gleichgewichtsbedingung (2) hervor:

$$\varepsilon - \tau_1\eta + pV = \mu_1 + \frac{c}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}.$$

Der zweite Teil, nämlich $(p_1 - p)V = \frac{p_1 - p}{\varrho}$ ist nach dem obigen $= -c\left\{\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{1}{2\varrho}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\right\}$, und folglich:

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V = \mu_1 + \frac{c}{2}\left\{\frac{1}{\varrho}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 - \frac{d^2\varrho}{dh^2}\right\}.$$

Ob wir also für die Teile der Grenzschicht als thermodynamisches Potential betrachten entweder den Ausdruck

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p V,$$

oder den Ausdruck $$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V,$$

wir finden dafür nicht den konstanten Wert μ_1, welcher überall im Gefäss stattfindet, wo $\frac{d\varrho}{dh}$ und $\frac{d^2\varrho}{dh^2} = 0$ sind. Und doch wird dies von Gibbs bei seiner Herleitung der Grundgleichung (502) angenommen.

Auf Seite 384 wird dies sogar von Gibbs bewiesen.

Aber dieser Beweis erscheint mir einen Fehler zu enthalten, einen Fehler der gleichen Art, wie wir ihn machen würden, wenn wir in der Variation eines Integrals, welches auch Derivierte enthält — in unserem Falle, wo neben ϱ auch $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ auftritt — nur nach ϱ variierten, und die Variation von $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$, welche damit notwendig verbunden ist, vernachlässigten.

Meines Erachtens ist gerade der Umstand, dass das thermodynamische Potential

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V$$

in der Grenzschicht im Mittel grösser ist als in den homogenen Massen, die Ursache, dass kapillare Energie vorhanden ist. Nun berichtigt Gibbs den in dieser Weise gemachten Fehler wohl wieder dadurch, dass er in Gleichung (493) das Glied σdS einführt — und seine Gleichung (502) ist dann auch vollkommen richtig — aber die Motivierung der Einführung des Gliedes σdS hätte auf anderem Grund stattfinden müssen, und meines Erachtens gerade auf demjenigen der Ungleichheit des thermodynamischen Potentials.

§ 9.

Die kapillare Energie.

Wenn wir in einem Raum mit dem konstanten Druck p_1 und der konstanten Temperatur τ_1, in welchem z. B. Flüssigkeit und Dampf sich befinden, einen Teil mit dem Volum V_2, der Energie ε_2 und der Entropie η_2, reduzieren auf ein Volum V_1, eine Energie ε_1 und Entropie η_1, so ist, wenn bloss Wärme erfordert wird um diesen geänderten Zustand hervorzurufen:

$$\varepsilon_1 - \tau_1 \eta_1 + p_1 V_1 = \varepsilon_2 - \tau_1 \eta_2 + p_1 V_2.$$

Es geht dies sogleich hervor aus der Differentialgleichung

$$d\varepsilon = \tau_1 \, d\eta - p_1 \, dV.$$

Durch Integration erhalten wir, weil p_1 und τ_1 konstant,

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \tau_1 (\eta_1 - \eta_2) - p_1 (V_1 - V_2).$$

Ist $\varepsilon_1 - \tau_1 \eta_1 + p_1 V_1 > \varepsilon_2 - \tau_1 \eta_2 + p_1 V_2$, so wird ausser der zugeführten Wärme noch eine Energie besonderer Art zugeführt, und deshalb noch eine Arbeitsmenge geleistet sein müssen, welche der Differenz gleich ist.

In der kapillaren Schicht haben wir nun den Fall, dass Gleichgewicht, und doch ein Übermass des Wertes von $\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V$ über denjenigen in den anderen Teilen der Masse besteht — und wenn wir wiederum wie früher die Grössen ε, η und V pro Masseneinheit nehmen, so ist also $\int \varrho \, dh \{\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1\}$ die kapillare Energie für die Oberflächeneinheit. Hat das Gefäss nämlich einen Querschnitt S und nennen wir die Energie pro Flächeneinheit σ, so finden wir:

$$\sigma S = S \int \varrho \, dh \left\{\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1\right\},$$

oder

$$\sigma = \int \varrho \, dh \left(\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1\right). \tag{4}$$

Diese Gleichung ist im Grunde mit der Gibbsschen Gleichung (502) identisch, was ich hier zeigen werde.

Die Gleichung von Gibbs lautet:

$$\varepsilon_S = \tau_1 \eta_S + \sigma S + \mu_1 m_S.$$

Gibbs denkt sich eine Trennungsebene, welche nicht mit der Diskontinuitätsebene zu koïnzidieren braucht, aber mit dieser in ganz geringer Entfernung parallel verläuft.

Die Grösse ε_S bedeutet das Übermass der in der Grenzschicht vorhandenen Energie über diejenige, welche daselbst sein würde, wenn an beiden Seiten der gewählten Trennungsebene die Densität der Energie bis an die Ebene den nämlichen Wert hätte, den sie in grösserer Entfernung besitzt. Eine ähnliche Bedeutung haben η_S und m_S. Letztere Grösse ist somit das Übermass der Stoffmenge in der Grenzschicht über diejenige, welche daselbst bei obiger Voraussetzung sich befinden würde. Nennen wir die konstanten Dichten ϱ_1 und ϱ_2, die wirklichen Dichten ϱ'_1 und ϱ'_2 — die konstanten Werte der Energie pro Masseneinheit ε_1 und ε_2, die wirklichen ε'_1 und ε'_2 — gleicherweise für die Entropie so ist:

$$\varepsilon_S = \int \varepsilon'_1 \varrho'_1 \, dh_1 + \int \varepsilon'_2 \varrho'_2 \, dh_2 - \int \varepsilon_1 \varrho_1 \, dh_1 - \int \varepsilon_2 \varrho_2 \, dh_2,$$

$$\eta_S = \int \eta'_1 \varrho'_1 \, dh_1 + \int \eta'_2 \varrho'_2 \, dh_2 - \int \eta_1 \varrho_1 \, dh_1 - \int \eta_2 \varrho_2 \, dh_2,$$

und somit

$$\varepsilon_S - \tau_1 \eta_S = \int \varrho'_1 dh_1 (\varepsilon'_1 - \tau_1 \eta'_1) + \int \varrho'_2 dh_2 (\varepsilon'_2 - \tau_1 \eta'_2) -$$
$$- \int \varrho_1 dh_1 (\varepsilon_1 - \tau_1 \eta_1) - \int \varrho_2 dh_2 (\varepsilon_2 - \tau_1 \eta_2)\text{ [1]}.$$

Addieren wir zum ersten positiven Integral $\int p_1 dh_1$, und das nämliche zum ersten negativen Integral; addieren wir ebenso beim zweiten positiven und negativen Integral $\int p_1 dh_2$ — wodurch am zweiten Gliede nichts geändert wird, so erhalten wir:

$$\varepsilon_S - \tau_1 \eta_S = \int \varrho'_1 dh_1 (\varepsilon'_1 - \tau_1 \eta'_1 + p_1 V'_1) + \int \varrho'_2 dh_2 (\varepsilon'_2 - \tau_1 \eta'_2 + p_1 V'_2)$$
$$- \mu_1 \int \varrho_1 dh_1 - \mu_1 \int \varrho_2 dh_2.$$

Wir können auch schreiben:

$$\varepsilon_S - \tau_1 \eta_S = \int \varrho'_1 dh_1 (\varepsilon'_1 - \tau_1 \eta'_1 + p_1 V'_1 - \mu_1) + \int \varrho'_2 dh_2 (\varepsilon'_2 - \tau_1 \eta'_2 +$$
$$+ p_1 V'_2 - \mu_1) +$$
$$+ \mu_1 \left\{ \int \varrho'_1 dh_1 + \int \varrho'_2 dh_2 - \int \varrho_1 dh_1 - \int \varrho_2 dh_2 \right\}.$$

Der Faktor von μ_1 ist das, was Gibbs m_S nennt, und die beiden anderen Integrale können, gleichgültig wo die Trennungsebene gedacht wird, zusammengezogen werden in

$$\int \varrho dh (\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1)\text{ [2]}.$$

Folglich finden wir:

$$\varepsilon_S = \tau_1 \eta_S + S \int \varrho dh (\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1) + \mu_1 m_S.$$

Die Definition der Grösse σ, wie diese aus den Betrachtungen von Gibbs hervorgeht, giebt ganz die nämliche Grösse, wie aus der oben entwickelten Theorie hervorgeht. Wir haben somit:

$$\sigma = \int \varrho dh (\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1).$$

Genau genommen sollte dieses Integral sich über die ganze Höhe des Gefässes erstrecken. Seine Elemente haben jedoch nur einen Wert, solange $\frac{d\varrho}{dh}$ und $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ einen Wert besitzen. Nach dem Obigen können wir auch schreiben:

$$\sigma = \int \varrho dh \frac{c}{2} \left[\frac{1}{\varrho} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 - \frac{d^2\varrho}{dh^2} \right],$$

---

[1] Alle diese Integrale sind, wenn der Querschnitt des Gefässes S ist, noch mit S zu multiplizieren.

[2] id.

oder $$\sigma = \frac{c}{2}\int dh \left\{\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 - \varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right\}.$$

Die beiden Teile dieses Integrales sind, wenn wir dieselben über die ganze Höhe der Schicht erstrecken, gleich gross. Denn

$$\int\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh = \int\frac{d\varrho}{dh}d\varrho = \left[\varrho\frac{d\varrho}{dh}\right]_-^+ - \int\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}dh = -\int\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}dh,$$

da an den Grenzen $\frac{d\varrho}{dh} = 0$ ist. Für σ können wir daher auch schreiben:

$$\sigma = c\int\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh,$$

oder $$\sigma = -c\int\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}dh.$$

Nicht alle Teile der Schicht tragen jedoch zur kapillaren Energie bei. Um dieses zu zeigen, schreiben wir für (4):

$$\sigma = \int\varrho(\varepsilon - \tau_1\eta + pV - \mu_1)\,dh + \int(p_1 - p)\,dh,$$

oder nach (2) $$\sigma = \int\varrho\frac{c}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2}dh + \int(p_1 - p)\,dh,$$

wofür wir nach (1) auch schreiben können:

$$\sigma = \int dh\left\{p_1 - p + \tfrac{1}{2}\varrho\left(\psi' + pV - \mu_1\right)\right\}.$$

Wäre σ nur dem ersten Teile $\int dh\,(p_1 - p)$ gleich, so würden alle Schichten, in welchen die Dichte grösser ist als diejenige, welche mit dem Punkte übereinstimmt, wo die empirische Isotherme die theoretische im labilen Teile schneidet, positive Werte ergeben; und alle Schichten hingegen, wo die Dichte kleiner ist, negative Werte. Die Hinzufügung des zweiten Teiles versetzt die Grenze für den Übergang positiver Beiträge zu negativen mehr nach der Seite der kleinen Dichten hin. Der Wert von $(p_1 - p) + \frac{1}{2}\frac{\psi' + pV - \mu_1}{V}$ ist am Anfang (an der Flüssigkeitsseite) der Schicht $= 0$. Denken wir uns wiederum Fig. 1 (**5**, 136), so liegt der Maximalwert auf dem labilen Zweig, ein wenig oberhalb c. Für den Punkt auf dem labilen Zweig auf gleicher Höhe als e gelegen ist $\psi' + pV - \mu_1 = 0$, aber da $p_1 - p$ dann noch positiv ist, so ist der Punkt, wo der Übergang zum Negativen stattfindet, noch nicht erreicht. Im Punkte senkrecht oberhalb e ist $p_1 - p = 0$, aber daselbst ist $\psi' + pV - \mu_1$ positiv; also ist auch dort der Punkt, wo der Übergang von positiven zu negativen Werten stattfindet, nicht erreicht. Im Endpunkte der Strecke h ist der Wert wiederum $= 0$,

gleich wie am Anfang. Es ist aber leicht zu zeigen, dass über eine gewisse Strecke vor dem Endpunkte der Wert negativ ist. Ist doch

$$d\left(p_1 - p + \frac{1}{2}\,\frac{\psi' + pV - \mu_1}{V}\right) = -\frac{1}{2}\left(dp + \frac{\psi' + pV - \mu_1}{V^2}\,dV\right),$$

da $d(\psi' + pV - \mu_1) = V dp$ ist.

Eine geringe Strecke vor dem Endpunkte von h ist der Wert von p abnehmend, wie sich aus der theoretischen Isotherme ergiebt, und weil $\psi' + pV - \mu_1$ vernachlässigt werden kann, ist der Wert des Differentials $= -\frac{1}{2}\,dp$, und also positiv. Das heisst, die betrachtete Funktion ist am Endpunkte wachsend. Und da sie zuletzt $= 0$ wird, so muss sie notwendig ein wenig vor dem Endpunkte negativ sein. Die Bedeutung von allem diesen ist, dass Schichten, welche als ausgedehnte Flüssigkeit betrachtet werden dürfen, zur kapillaren Energie beitragen — aber dass hingegen Schichten, welche als zusammengedrückter Dampf betrachtet werden können, dieselbe verringern. Und dieses wird wohl eine allgemeine Regel sein. So wird eine auf einer festen Wand kondensierte Gasschicht die kapillare Energie der freien Oberfläche verkleinern.

§ 10.

Die Kapillarität bei der Kugel.

Es wird aus verschiedenen Gründen von Interesse sein, das kapillare Problem zu lösen für eine Stoffmenge, welche nicht, wie im vorhergehenden vorausgesetzt wurde, von einer ebenen Fläche begrenzt ist.

Wählen wir dazu eine kugelförmige Masse, so können wir die Schwerkraft gänzlich beseitigen, und braucht dieselbe nicht länger eine einseitige Rolle zu spielen. In zweiter Linie wird es wichtig sein zu untersuchen, in welcher Weise der kapillare Druck zu Tage tritt. Und in dritter Linie wird sich alsdann zeigen, inwiefern die Eigenschaften einer kugelförmigen Oberflächenschicht von denjenigen einer ebenen Schicht abweichen, und kann deshalb die Frage beantwortet werden, inwiefern man berechtigt ist, wie gebräuchlich, die Energie pro Flächeneinheit in beiden Fällen zu identifizieren. Nehmen wir eine sphärische Masse in einem sphärischen Gefäss mit dem nämlichen Mittelpunkt, so können wir die Dichte in einer sphärischen Schicht konstant setzen. Die einzige Schwierigkeit, welche alsdann auftritt, ist die Berechnung des Wertes von ε für die Masseneinheit in einem Punkt der Oberflächenschicht. Berechnen wir dazu die Kraft, welche bei der Masseneinheit in der Richtung des Zentrums ausgeübt wird, wenn sie sich in

der Schicht veränderlicher Dichte befindet, in einer Entfernung R vom Mittelpunkte [1]. Eine ebene Schicht, senkrecht auf dem Radius R, übt eine Attraktion aus $= \int_{r=u}^{r=\infty} \varrho\, 2\pi u\, du\, \varphi(r)\, dr$, wenn u die Entfernung ist, in welcher die Masseneinheit sich oberhalb der Schicht befindet.

Nennen wir den Fusspunkt der Senkrechten P und einen beliebigen Punkt der ebenen Schicht Q. Durch partielle Integration finden wir für die Attraktion:

$$2\pi u\, du \left\{ \varrho_P \zeta(u) + \int_{r=u}^{r=\infty} \zeta(r) \frac{d\varrho_Q}{dr}\, dr \right\}.$$

Nun können wir für $\frac{d\varrho_Q}{dr}$ auch schreiben $\frac{d\varrho_Q}{dR_Q} \frac{dR_Q}{dr}$, und da $R^2_Q = (R-u)^2 + r^2 - u^2 = R^2 - 2uR + r^2$, und folglich $\frac{dR_Q}{dr} = \frac{r}{R_Q}$ ist, auch $\frac{d\varrho_Q}{dr} = \frac{d\varrho_Q}{dR_Q} \cdot \frac{r}{R_Q}$. Begnügt man sich mit der gleichen Annäherung als bei unserer Rechnung bei ebenen Schichten, nämlich dass alle c oberhalb c_2 vernachlässigt werden, so können wir $R_Q = R_P$ und $\frac{d\varrho_Q}{dR_Q} = \frac{d\varrho_P}{dR_P}$ setzen, und für die Attraktion der Schicht schreiben:

$$2\pi u\, du \left\{ \zeta(u) \varrho_P + \int_{r=u}^{r=\infty} \zeta(r) \frac{r}{R_P} \frac{d\varrho_P}{dR_P}\, dr \right\},$$

oder

$$2\pi u\, du\, \zeta(u) \varrho_{R-u} + u\psi(u)\, du \frac{1}{R_P} \frac{d\varrho_{R-u}}{dR_P}.$$

Subtrahieren wir davon die Kraft, mit welcher eine Schicht nach oben zieht, nämlich

$$2\pi u\, du\, \zeta(u) \varrho_{R+u} + u\psi(u)\, du \frac{1}{R_{P'}} \frac{d\varrho_{R+u}}{dR_{P'}},$$

so finden wir für die Kraft in der Richtung des Zentrums:

$$f(R) = \int_0^\infty - d\psi(u) \{\varrho_{R-u} - \varrho_{R+u}\} +$$

$$+ \int_0^\infty u\psi(u)\, du \left\{ \frac{1}{R_P} \frac{d\varrho_{R-u}}{dR_P} - \frac{1}{R_{P'}} \frac{d\varrho_{R+u}}{dR_{P'}} \right\},$$

oder

[1] Man vergleiche mit der Rechnung in § 5.

$$f(R) = \int_0^\infty \psi(u)\,du \left\{\frac{d\varrho_{R-u}}{du} - \frac{d\varrho_{R+u}}{du}\right\} +$$

$$+ \int_0^\infty u\,\psi(u)\,du \left\{\frac{1}{R_P}\frac{d\varrho_{R-u}}{dR_P} - \frac{1}{R_{P'}}\frac{d\varrho_{R+u}}{dR_{P'}}\right\}.$$

Im ersten Integral können wir uns für $\frac{d\varrho_{R-u}}{du} - \frac{d\varrho_{R+u}}{du}$ auf zwei Glieder beschränken, nämlich $-\left(2\frac{d\varrho_R}{dR} + u^2\frac{d^3\varrho_R}{dR^3}\right)$; im zweiten Integrale für $\frac{1}{R_P}\frac{d\varrho_{R-u}}{dR_P} - \frac{1}{R_{P'}}\frac{d\varrho_{R+u}}{dR_{P'}}$ auf $-2u\frac{d}{dR}\left(\frac{1}{R}\frac{d\varrho_R}{dR}\right)$.

Alsdann finden wir:

$$f(R) = -2a\frac{d\varrho}{dR} - c\frac{d^3\varrho}{dR^3} - 2c\frac{d}{dR}\left(\frac{1}{R}\frac{d\varrho}{dR}\right),$$

also
$$\tfrac{1}{2}\int_0^R f(R)\,dR = -a(\varrho - \varrho_1) - \frac{c}{2}\frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{c}{R}\frac{d\varrho}{dR},$$

und der Wert von ε wird: $\varepsilon = C - a\varrho - \frac{c}{2}\frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{c}{R}\frac{d\varrho}{dR}$.

Für ψ kann alsdann geschrieben werden:

$$\psi = f(\varrho) - \frac{c}{2}\frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{c}{R}\frac{d\varrho}{dR}, \tag{5}$$

und die Gleichgewichtsbedingung wird gefunden aus

$$\delta I = \delta\int 4\pi R^2 dR.\varrho\left\{f(\varrho) - \mu_1 - \frac{c}{R}\frac{d\varrho}{dR} - \frac{c}{2}\frac{d^2\varrho}{dR^2}\right\}.$$

Man findet hieraus für den Faktor von $\delta\varrho$, welcher $= 0$ gesetzt werden muss[1]):

[1] [Denn $\delta\int = \int 4\pi R^2 dR\,\delta\varrho\left\{f(\varrho) + \varrho\frac{df}{d\varrho} - \mu_1 - \frac{c}{R}\frac{d\varrho}{dR} - \frac{c}{2}\frac{d^2\varrho}{dR^2}\right\} -$

$$- 4\pi c\int R\,dR.\varrho.\delta\frac{d\varrho}{dR} - 4\pi\frac{c}{2}\int R^2 dR.\varrho.\delta\frac{d^2\varrho}{dR^2} =$$

$$= id - 4\pi c\int R\,dR.\varrho.\delta\frac{d\varrho}{dR} - 4\pi\frac{c}{2}\int R^2\varrho\frac{d}{dR}\left(\delta\frac{d\varrho}{dR}\right)dR =$$

$$= id - 4\pi c\int R dR.\varrho.\delta\frac{d\varrho}{dR} - 4\pi\frac{c}{2}\left\{\left[R^2\varrho.\delta\frac{d\varrho}{dR}\right]_-^+ - \int\delta\frac{d\varrho}{dR}\left(R^2\frac{d\varrho}{dR} + 2R\varrho\right)dR\right\} =$$

$$= id + 4\pi\frac{c}{2}\int R^2\frac{d\varrho}{dR}\delta\frac{d\varrho}{dR}\cdot dR = id + 4\pi\frac{c}{2}\int R^2\frac{d\varrho}{dR}\frac{d(\delta\varrho)}{dR}dR =$$

$$= id + 4\pi\frac{c}{2}\left\{\left[R^2\frac{d\varrho}{dR}\delta\varrho\right]_-^+ - \int\delta\varrho\left\{R^2\frac{d^2\varrho}{dR^2} + 2R\frac{d\varrho}{dR}\right\}dR\right\} =$$

$$= id + \int 4\pi R^2 dR\,\delta\varrho\left(-\frac{c}{2}\frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{c}{R}\frac{d\varrho}{dR}\right) =$$

$$= \int 4\pi R^2 dR\,\delta\varrho\left\{f(\varrho) + \varrho\frac{df}{d\varrho} - \mu_1 - c\frac{d^2\varrho}{dR^2} - 2\frac{c}{R}\frac{d\varrho}{dR}\right\}\Big].$$

$$f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - c \frac{d^2 \varrho}{dR^2} - 2 \frac{c}{R} \frac{d\varrho}{dR} - \mu_1 = 0.$$

Die integrierten Glieder fordern, dass $\frac{d\varrho}{dR}$ und $\delta \frac{d\varrho}{dR}$ an den Grenzen verschwinden. Auch in diesem Falle wird somit in Punkten, wo die Dichte gleichmässig ist, und also $\frac{d\varrho}{dR}$ und $\frac{d^2\varrho}{dR^2}$ verschwinden, der Wert von $f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho}$ die nämliche Grösse μ_1 besitzen. Also wird, wenn wir die Flüssigkeit im Innern des Gefässes und den Dampf an den äusseren Grenzen uns denken:

$$\varepsilon_{fl} - \tau_1 \eta_{fl} + p_{fl} V_{fl} = \varepsilon_d - \tau_1 \eta_d + p_d V_d.$$

Aber die Werte von p_{fl} und p_d sind jetzt nicht einander gleich, wie es der Fall war bei Voraussetzung einer ebenen Grenzfläche. Um die Relation zwischen p_{fl} und p_d zu suchen, können wir auf zweierlei Art verfahren. Erstens können wir die Gleichgewichtsbedingung

$$\left.\begin{aligned} f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - \mu_1 &= c \frac{d^2\varrho}{dR^2} + 2 \frac{c}{R} \frac{d\varrho}{dR}, \\ \text{oder} \quad -\int p\, dV + pV - \mu_1 &= c \frac{d^2\varrho}{dR^2} + 2 \frac{c}{R} \frac{d\varrho}{dR} \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

differenzieren (siehe § 8). Wir finden alsdann:

$$V dp = c \cdot d \frac{d^2\varrho}{dR^2} + 2c \,.\, d\left(\frac{1}{R} \frac{d\varrho}{dR}\right),$$

oder

$$dp = c\varrho \cdot d \frac{d^2\varrho}{dR^2} + 2c\varrho \,.\, d\left(\frac{1}{R} \frac{d\varrho}{dR}\right).$$

Durch Integration erhalten wir:

$$p + k = c\left\{\varrho \frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2\right\} + 2c \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} - 2c \int \frac{1}{R}\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR.$$

Nehmen wir nun zwei Punkte, einen innerhalb der Grenzschicht, also bei unserer Voraussetzung in der homogenen Flüssigkeit gelegen in einer Entfernung des Mittelpunktes $= R_1$, und bezeichnen wir den Druck daselbst mit p_{fl}; und einen zweiten Punkt ausserhalb der Grenzschicht, also im Dampfe in einer Entfernung R_2, und sei der Druck daselbst $= p_d$, so ist offenbar:

$$p_{fl} - p_d = 2c \int_{R_1}^{R_2} \frac{1}{R}\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR.$$

Hätten wir uns den Dampf im Inneren gedacht, die Flüssigkeit an der äusseren Seite, so hätten wir doch immer den Druck im Inneren um einen

Betrag $\int\limits_{R_1}^{R_2} \frac{2c}{R}\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR$ grösser gefunden als ausserhalb, wobei das Integral auszudehnen ist, soweit die Grenzschicht sich ausdehnt.

Bezeichnen wir wiederum $c\int\limits_{R_1}^{R_2}\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR$ mit σ, wie bei einer ebenen Grenzfläche (was demnächst näher zu untersuchen ist), und verzichten wir auf die geringe Änderung im Werte von R wegen der endlichen Dimension der Grenzschicht, so ist:

$$p_{fl} = p_d + \frac{2\sigma}{R},$$

die bekannte Formel der gewöhnlichen Kapillaritätstheorie.

Denken wir die Flüssigkeit im Inneren und den Dampf ausserhalb, so ist wohl für beide homogene Phasen der Wert von $\varepsilon - \tau_1\eta + pV$ gleich gross, aber da der Druck für beide nicht der nämliche ist — der der Flüssigkeit ist grösser als der des Dampfes — so sind sowohl der gesättigte Dampf als die vorhandene Flüssigkeit verschieden von denjenigen, welche bei einer ebenen Grenzfläche gegenwärtig sind. Wir finden mittelst Fig. 1 (Theor. mol.) die jetzt anwesenden Phasen, indem wir eine der p-Axe parallele Gerade von sehr geringer Länge ziehen, deren Endpunkte resp. auf dem Dampf- und Flüssigkeitszweige gelegen sind, und deren Länge der Druckdifferenz gleich ist. Da die Flüssigkeit im jetzt betrachteten Falle einen grösseren Druck hat als der Dampf, so liegt diese Gerade höher als der Punkt e. Sowohl der Dampf wie die Flüssigkeit sind somit als komprimierte Phasen zu betrachten.

Hätten wir den Dampf innerhalb und die Flüssigkeit ausserhalb vorausgesetzt, so liegt die genannte kurze Gerade niedriger als der Punkt e, und ist der Zustand beider Phasen das umgekehrte.

Im ersten Falle berechnen wir die Druckvermehrung Δp_d des Dampfes über diejenige, welche als Sättigungsdruck p zu betrachten ist, folgenderweise:

$$\Delta(\psi' + pV) = \frac{1}{\varrho_{fl}}\Delta p_{fl} = \frac{1}{\varrho_d}\Delta p_d.$$

Nun ist $\Delta p_{fl} = \Delta p_d + \frac{2\sigma}{R}$, und somit $\frac{2\sigma}{R} = \frac{\varrho_{fl} - \varrho_d}{\varrho_d}\Delta p_d$, oder

$$\Delta p_d = \frac{\varrho_d}{\varrho_{fl} - \varrho_d}\frac{2\sigma}{R}.$$

Umgekehrt finden wir, wenn der Dampf innerhalb und die Flüssigkeit ausserhalb ist,

$$\Delta p_d = -\frac{\varrho_d}{\varrho_{fl} - \varrho_d}\frac{2\sigma}{R},$$

bekannte Beziehungen, die aber an dieser Stelle auf ganz andere Weise wie gewöhnlich hergeleitet sind.

Wir hätten auch zur Bestimmung der Funktion p die Gleichgewichtsrelation nach ϱ integrieren können.

Aus $$f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - \mu_1 = c \frac{d^2 \varrho}{d R^2} + 2 \frac{c}{R} \frac{d \varrho}{d R}$$

ergiebt sich nämlich:

$$\varrho(\psi' + p V - \mu_1) - \int_{p_{fl}}^{p} dp = \frac{c}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 + \int_{R_1}^{R} \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR.$$

[Denn $\int_{\varrho_{fl}}^{\varrho} (f d\varrho + \varrho df) - \mu_1 d\varrho = \Big(f\varrho - \mu_1 \varrho\Big)_{\varrho_{fl}}^{\varrho} = \varrho(f - \mu_1) - \varrho_{fl}(f_{fl} - \mu_1) =$
$= \varrho(f - \mu_1) - \varrho_{fl}(-p_{fl} V_1) = \varrho(f + pV - \mu_1) - p + p_{fl} = \varrho(f + pV - \mu_1) -$
$- \int_{p_{fl}}^{p} dp.$]

oder wenn der zweite Punkt im homogenen Teile des Dampfes gelegen ist:

$$p_{fl} - p_d = \int_{R_1}^{R_2} \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR.$$

Bei unserer ersteren Herleitung fanden wir für den Wert von p in irgend einem Punkte der Grenzschicht:

$$p + k = c \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 \right\} + 2c \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} - \int \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR,$$

oder $$p - p_{fl} = c \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 \right\} + 2c \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} - \int_{R_1}^{R} \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR,$$

oder $$p - \left\{ p_{fl} - \int_{R_1}^{R} \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR \right\} = c \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 + 2 \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right\}.$$

Die Frage ist jetzt, was in einer beliebigen Schicht wirklich als Druck zu betrachten ist. Das ist die Grösse $p_{fl} - \int_{R_1}^{R} \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR$. Bezeichnen wir diesen Druck mit p_s, so ist folglich mit Anwendung der Zustandsgleichung:

$$p_s = p_{fl} - \int_{R_1}^{R} \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR =$$

$$= \frac{R\tau}{\frac{1}{\varrho} - b} - a\varrho^2 - c \left\{ \varrho \frac{d^2 \varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 + 2 \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right\}. \quad (7)$$

Was wir in (7) zur Bestimmung des wirklichen Druckes p_s von p subtrahiert haben, ist die Grösse $\int_{R_1}^{R} \frac{2c}{R}\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR$, welche nicht verschwindet, wenn wir die Grössen $\frac{d\varrho}{dR}$ und $\frac{d^2\varrho}{dR^2}$ in der betreffenden Schicht verschwinden lassen, aber eine Summierung ist von Druckänderung bedingenden Einflüssen aus entfernteren Schichten. Der wirkliche Druck in einer Schicht ist nämlich bestimmt durch den Zustand in der betreffenden Schicht, welcher gegeben ist durch ϱ, $\frac{d\varrho}{dR}$ und $\frac{d^2\varrho}{dR^2}$, und gerade dieses wird durch obige Gleichung (7) ausgedrückt. Das erste Glied, nämlich $p_s = p_\beta - \int_{R_1}^{R} \frac{2c}{R}\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR$ drückt den Druck aus, der aus dem eines entfernten Punktes und den Änderungen zwischen den zwei Punkten besteht; das zweite Glied drückt ihn aus als Funktion der Eigenschaften der betrachteten Stelle selber. Wir hatten diese Frage, was als Druck zu betrachten ist, zu beantworten, bevor wir einen Ausdruck finden können für die kapillare Energie pro Flächeneinheit bei einer sphärischen Masse.

Für die kapillare Energie der ganzen Schicht haben wir zu bestimmen:

$$\int 4\pi R^2 dR . \varrho \left\{\varepsilon - \tau_1 \eta + p_s V - \mu_1\right\}.$$

Schreiben wir dazu:

$$\varepsilon - \tau_1\eta + p_s V - \mu_1 = \left(\varepsilon - \tau_1\eta + pV - \mu_1\right) + \left(p_s - p\right) V.$$

Nun war nach (5):

$$\varepsilon - \tau_1\eta = \psi = f(\varrho) - \frac{c}{2}\frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{c}{R}\frac{d\varrho}{dR},$$

während nach (6):

$$f(\varrho) + pV - \mu_1 = c\frac{d^2\varrho}{dR^2} + 2\frac{c}{R}\frac{d\varrho}{dR}.$$

Deshalb ist: $\varepsilon - \tau_1\eta + pV - \mu_1 = \frac{c}{2}\frac{d^2\varrho}{dR^2} + \frac{c}{R}\frac{d\varrho}{dR}$.

Dazu addiert

$$\left(p_s - p\right) V = -c\left\{\frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{1}{2\varrho}\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 + \frac{2}{R}\frac{d\varrho}{dR}\right\},$$

giebt:

$$\varepsilon - \tau_1\eta + p_s V - \mu_1 = c\left\{\frac{1}{2\varrho}\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 - \frac{1}{2}\frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{1}{R}\frac{d\varrho}{dR}\right\}.$$

Folglich ist:

$$\int 4\pi R^2 dR.\varrho\left(\varepsilon - \tau_1\eta + p_s V - \mu_1\right) =$$
$$= c\int 4\pi R^2 dR\left\{\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 - \frac{1}{2R^2}\frac{d\left(R^2\varrho\frac{d\varrho}{dR}\right)}{dR}\right\}.$$

Für die homogene Flüssigkeit, sowie für den homogenen Dampf, wo $\frac{d\varrho}{dR} = 0$, ist der Betrag also $= 0$.

Über die kapillare Schicht ausgedehnt, finden wir für das Integral:

$$c\int 4\pi R^2\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR,$$

da an beiden Grenzen das integrierte Glied $-2\pi c\left(R^2\varrho\frac{d\varrho}{dR}\right) = 0$ ist. Verzichten wir wiederum auf eine Korrektion, wegen der Veränderlichkeit von R durch die endliche Dicke der Schicht, so ist die Energie pro Flächeneinheit:

$$\sigma = c\int\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR.$$

Bei einer ebenen Schicht fanden wir zur Bestimmung von ϱ als Funktion von h die Beziehung (1):

$$c\frac{d^2\varrho}{dh^2} = f(\varrho) + \varrho\frac{\partial f}{\partial\varrho} - \mu_1.$$

Bei einer sphärischen Schicht können wir nach (6) schreiben:

$$\frac{c}{R^2}\frac{d\left(R^2\frac{d\varrho}{dR}\right)}{dR} = f(\varrho) + \varrho\frac{\partial f}{\partial\varrho} - \mu_1.$$

So lange R gross bleibt bezüglich der Dicke der Grenzschicht, können wir die Verschiedenheit der Konstitution der beiden Schichten als unbedeutend betrachten.

§ 11.

Der Wert der kapillaren Energie in der Nähe der kritischen Temperatur.

Substituieren wir in $\sigma = c\int\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh = c\int\frac{d\varrho}{dh}d\varrho$ für $\frac{d\varrho}{dh}$ diejenige Funktion von ϱ, welche nach dem vorhergehenden dafür einzusetzen ist, so wird, wenn die Integration alsdann ausführbar ist, die Grösse σ in Dichten der koëxistierenden Phasen ausgedrückt sein; da die Grenzen von ϱ die bekannten Werte der Flüssigkeit und des Dampfes sind. Wir müssen also den Wert von $\frac{d\varrho}{dh}$ berechnen aus den folgenden früher er-

haltenen Beziehungen (3) und (1):

$$p - p_1 = c\left\{\varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\right\}$$

und

$$c\frac{d^2\varrho}{dh^2} = pV - \int p\,dV - \mu_1.$$

Mit Rücksicht auf die Zustandsgleichung wird letztere Gleichung:

$$c\frac{d^2\varrho}{dh^2} = \frac{p}{\varrho} - R\tau_1 \log.\left(\frac{1}{\varrho} - b\right) - a\varrho - \mu_1.$$

Für σ finden wir dann:

$$\sigma = c\int_{\varrho_d}^{\varrho_{fl}} \frac{d\varrho}{dh}\,d\varrho = \int_{\varrho_d}^{\varrho_{fl}} d\varrho \sqrt{2c^2\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2} + 2c(p_1 - p)},$$

oder

$$\sigma = \sqrt{2c}\int_{\varrho_d}^{\varrho_{fl}} d\varrho \sqrt{p_1 - \mu_1\varrho - a\varrho^2 - R\tau_1\varrho\log\left(\frac{1}{\varrho} - b\right)}\,[1]. \quad (8)$$

Aus diesem Ausdruck für σ können wir schon, ohne imstande zu sein ihn zu lösen, eine allgemeine Eigenschaft des Wertes für σ herleiten. Die Glieder unter dem Wurzelzeichen sind selbstverständlich alle der gleichen Dimension. Wählen wir das Glied $a\varrho^2$, so wird das Integral von der Dimension $\varrho^2\sqrt{a}$ sein, und somit σ von der Gestalt $k \times \varrho_1^2\sqrt{ac}$, wo k irgend einen Zahlenwert bezeichnet.

Nach der Theorie von Laplace ist

$$\sigma = c_1\frac{(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{2}, \text{ oder } \sigma = k' \times \varrho_1^2 c_1.$$

Wir sind somit darauf gefasst, dass der Umstand, dass in dem von uns berechneten Wert von σ das Wurzelzeichen vorkommt, Ursache ist, dass in unserer Theorie der Radius der Attraktionssphäre keine andere Dimension erlangt, als aus der Laplaceschen Theorie hervorgeht. Die Werte von c_1 und $\sqrt{ac}$ sind ja von ganz gleicher Grössenordnung. Sei es auch unmöglich den Integralwert von σ im allgemeinen auszuwerten, so können wir doch mit genügender Annäherung den Wert bestimmen in der Nähe der kritischen Temperatur.

Schreiben wir dazu:

$$\sigma = \sqrt{2c}\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^{5/2}}\sqrt{\left\{p_1 V - \mu_1 - a\varrho - R\tau_1\log\left(\frac{1}{\varrho} - b\right)\right\}},$$

oder

$$\sigma = \sqrt{2c}\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^{5/2}}\sqrt{\left\{p_1 V - \mu_1 - \int p\,dV\right\}},$$

[1]) In der holländischen Abhandlung ist in dieser und in einigen folgenden Gleichungen durch ein Versehen $\sqrt{\frac{c}{2}}$ statt $\sqrt{2c}$ gedruckt.

oder da
$$\mu_1 = -\int\limits_{(V=V_1)} p\,dV + p_1 V_1,$$
$$\sigma = \sqrt{2c}\int\limits_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{5/2}} \sqrt{\left\{ p(V - V_1) - \int\limits_{V_1}^{V} p\,dV \right\}}.$$

Setzen wir jetzt für p und V, εp_k und $n V_k$, wo p_k und V_k die kritischen Werte von p und V bezeichnen, so wird erhalten:
$$\sigma = \sqrt{\frac{2cp_k}{V_k{}^2}} \int\limits_{n_1}^{n_2} \frac{dn}{n^{5/2}} \sqrt{\left\{ \varepsilon_1 (n - n_1) - \int\limits_{n_1}^{n} \varepsilon\,dn \right\}}\text{[1]}.$$

Wenn wir die Funktion $\varepsilon_1 (n - n_1) - \int\limits_{n_1}^{n} \varepsilon\,dn$ nach steigenden Potenzen von $(n - n_1)$ entwickeln, können wir nach dem Taylorschen Theorem schreiben:
$$f(n) = f(n_1) + (n - n_1) f'(n_1) + \frac{(n - n_1)^2}{2!} f''(n_1) + \frac{(n - n_1)^3}{3!} f'''(n_1) + \text{etc.}$$
$f(n_1)$ ist offenbar $= 0$, und da $f'(n) = \varepsilon_1 - \varepsilon$ ist, so ist auch $f'(n_1) = 0$.

Weiter ist $\quad f''(n) = -\frac{d\varepsilon}{dn},\ f'''(n) = -\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}$, etc.

Deshalb:
$$f(n) = -(n - n_1)^2 \left\{ \frac{1}{2!} \left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_1 + \frac{n - n_1}{3!} \left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_1 + \frac{(n - n_1)^2}{4!} \left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1 + \cdots \right\}.$$

Beachten wir nun, dass in der Nähe des kritischen Punktes $\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_1$ und $\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_1$ klein sind, da sie bei diesem Punkte verschwinden, so ist es leicht ersichtlich, dass man in $f(n)$ ausser dem Faktor $-(n - n_1)^2$ noch drei Glieder unter den { }-Zeichen beibehalten muss, doch dass die folgenden Glieder, wenigstens wenn $n - n_1$ klein ist, vernachlässigt werden können. Behält man somit jene drei Glieder bei, nämlich ausser dem Faktor $-(n - n_1)^2$:
$$\frac{1}{2!} \left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_1 + \frac{n - n_1}{3!} \left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_1 + \frac{(n - n_1)^2}{4!} \left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1,$$
so kann gezeigt werden, dass dieser Ausdruck $= \frac{(n_2 - n)^2}{4!} \left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1$ ist.

Denn nach dem Maxwellschen Theorem wird $f(n) = \varepsilon_1 (n - n_1) - \int\limits_{n_1}^{n} \varepsilon\,dn$ auch für $n = n_2$, $= 0$. Es ist somit:

---

[1]) Siehe Zusatz 2 am Ende des Aufsatzes.

$$\frac{1}{2!}\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_1 + \frac{n_2 - n_1}{3!}\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_1 + \frac{(n_2 - n_1)^2}{4!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1 = 0. \qquad \text{(a)}$$

Aber auch

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + (n - n_1)\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_1 + \frac{(n - n_1)^2}{2!}\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_1 + \frac{(n - n_1)^3}{3!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1$$

wird für $n = n_2$, $= \varepsilon_1$. (Flüssigkeitsdruck = Dampfdruck.) Also auch:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_1 + \frac{n_2 - n_1}{2!}\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_1 + \frac{(n_2 - n_1)^2}{3!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1 = 0. \qquad \text{(b)}$$

Durch Kombinierung von (a) mit (b) wird dann gefunden:

$$\frac{1}{2!}\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_1 = \frac{(n_2 - n_1)^2}{4!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1 \quad \text{und} \quad \frac{1}{3!}\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_1 = -2\,\frac{n_2 - n_1}{4!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1.$$

Somit kann für obige Form geschrieben werden:

$$\frac{1}{4!}\left\{(n_2 - n_1)^2 - 2(n_2 - n_1)(n - n_1) + (n - n_1)^2\right\}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1 =$$

$$= \frac{1}{4!}(n_2 - n)^2\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1.$$

Wir finden folglich:

$$f(n) = -\frac{1}{4!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1 (n - n_1)^2 (n_2 - n)^2,$$

und daher:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2cp_k}{V_k^2}}\sqrt{-\frac{1}{4!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1}\int_{n_1}^{n_2}\frac{dn\,(n - n_1)(n_2 - n)}{n^{5/2}}.$$

Nun ist n beim kritischen Punkte $= 1$. Bleiben wir in der Nähe der kritischen Temperatur, so ist n_1 kleiner als 1 und n_2 grösser als 1. Doch können wir mit genügender Annäherung schreiben $n^{5/2} = 1$, und im Zähler $n = n_1 + \Delta$. Dann wird das Integral:

$$\int_0^{n_2 - n_1} d\Delta\,.\,\Delta\left[(n_2 - n_1) - \Delta\right],$$

und dieser Wert ist $= \frac{1}{6}(n_2 - n_1)^3$.

Folglich:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2cp_k}{V_k^2}}\sqrt{-\frac{1}{4!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1}\cdot\frac{(n_2 - n_1)^3}{6}.$$

Setzen wir noch für $\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1$ den Wert -9, welchen dieser Ausdruck wegen $\varepsilon = \frac{8m}{3n - 1} - \frac{3}{n^2}$ beim kritischen Punkte annimmt, so wird

$$\sigma = \sqrt{\frac{2cp_k}{V_k^2}}\sqrt{\frac{3}{8}}\cdot\frac{(n_2 - n_1)^3}{6},$$

und indem wir $p_k = \frac{1}{3} \frac{a}{V_k^2}$ setzen,

$$\sigma = \sqrt{\frac{c a \varrho_k^4}{4} \cdot \frac{(n_2 - n_1)^3}{6}},$$

oder

$$\sigma = \sqrt{c a} \cdot \varrho_k^2 \frac{(n_2 - n_1)^3}{12}.$$

Nach der Theorie von Laplace ist

$$\sigma = \int u \psi(u) du \cdot \frac{(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{2},$$

oder

$$\sigma = \int u \psi(u) du \cdot \varrho_k^2 \frac{(n_2 - n_1)^2}{2}.$$

Fasst man die Grösse $\sqrt{\left\{\int \psi(u) du \int u^2 \psi(u) du\right\}}$ ins Auge, welche Grösse ganz von der gleichen Ordnung ist als $\int u \psi(u) du$, so erhält man da, wo $n_2 - n_1$ nicht sehr gering ist, eine kapillare Energie von der nämlichen Grössenordnung, ohne dass man einen anderen Wert für den Radius der Attraktionssphäre anzunehmen brauchte.

Nur besteht der Unterschied, dass nach der Theorie von Laplace in der Nähe der kritischen Temperatur bei verschiedenen Temperaturen die kapillare Energie der zweiten Potenz der Dichteunterschiede zwischen Flüssigkeit und Dampf proportional sein wird, wogegen aus der thermodynamischen Theorie, unter Annahme kontinuierlicher Dichteänderung, Proportionalität mit der dritten Potenz dieser Dichteunterschiede hervorgeht.

Aus dem Ausdruck $\sigma = \sqrt{c a} \cdot \varrho_k^2 \frac{(n_2 - n_1)^3}{12}$ können wir, wenn die Abhängigkeit von $n_2 - n_1$ von der Temperatur bekannt ist, finden, durch welche Funktion von τ der Wert von σ, wenigstens in der Nähe von τ_k, wiedergegeben wird. Von Mathias[1]) sind empirische Formeln für den Wert der Flüssigkeits- und Dampfdichte gegeben, welche unserem Zwecke dienen könnten. Da wir aber bis hierher gänzlich theoretisch verfahren sind, kann es wünschenswert erscheinen, zu untersuchen, inwiefern die Theorie imstande ist, jene experimentell geprüften Formeln herzuleiten.

Wir haben oben gezeigt, dass der Ausdruck

$$\frac{1}{2!}\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_1 + \frac{n - n_1}{3!}\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_1 + \frac{(n - n_1)^2}{4!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1$$

auch $= \frac{1}{4!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1 \left\{(n_2 - n_1)^2 - 2(n_2 - n_1)(n - n_1) + (n - n_1)^2\right\}$ ist.

[1]) Ann. de Toulouse V.

Wir haben deshalb nach einer bekannten elementaren Eigenschaft:

$$4 \times \frac{1}{2!}\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_1 \times \frac{1}{4!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1 = \left\{\frac{1}{3!}\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_1\right\}^2,$$

wenigstens in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur.

Die Grössen $\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_1$ u. s. w. haben nicht den Wert, welchen sie im kritischen Punkte annehmen, sondern diejenigen, welche zu $n_k + dn$ und $m_k + dm$ gehören. Ist der durch den Index 1 bezeichnete Zustand ein Flüssigkeitszustand, so sind dn und dm beide negativ. Entwickeln wir die Werte von $\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_1$ u. s. w., so finden wir nach dem Taylorschen Theorem für zwei Variablen:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_1 = \left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_k + \left\{\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn\,dm}\right)_k dm + \left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_k dn\right\} + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn\,dm^2}\right)_k dm^2 + \right.$$
$$\left. + 2\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^2 dm}\right)_k dn\,dm + \left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_k dn^2\right\} + \text{etc.};$$

$$\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_1 = \left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_k + \left\{\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^2 dm}\right)_k dm + \left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_k dn\right\};$$

$$\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1 = \left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_k;$$

und wir erhalten, da $\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)_k$ und $\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn^2}\right)_k = 0$ sind, folgende Beziehung zwischen dn und dm:

$$4\frac{1}{2!}\frac{1}{4!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_k \left[\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn\,dm}\right)_k dm + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn\,dm^2}\right)_k dm^2 + 2\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^2 dm}\right)_k dn\,dm + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_k dn^2\right\}\right] = \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \left\{\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^2 dm}\right)_k dm + \left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_k dn\right\}^2.$$

Lösen wir diese Gleichung nach dn auf, so ist ersichtlich, dass das Glied mit dm^2 gegen dasjenige mit dm vernachlässigt werden kann. Alsdann bekommt man:

$$\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_k dn^2 + 2\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^2\,dm}\right)_k dn\,dm + 6\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn\,dm}\right)_k dm = 0,$$

und hieraus:

$$dn = -\frac{\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^2\,dm}\right)_k}{\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_k} dm \pm \sqrt{\left\{-6\frac{\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn\,dm}\right)_k}{\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_k} dm\right\}}.$$

Der negative Wert von dn ist also (die Koëffizienten durch α und β bezeichnend) $= -\alpha\,dm - \beta\sqrt{-dm}$. Der positive, dem Dampf gehörige Wert von dn ist $= -\alpha\,dm + \beta\sqrt{-dm}$; oder wenn wir $-dm$

durch $1-m$ ersetzen, und dn durch $n_1 - n_k$:

$$n_1 - n_k = \alpha(1-m) - \beta\sqrt{1-m}$$

und
$$n_2 - n_k = \alpha(1-m) + \beta\sqrt{1-m},$$

oder
$$n_2 - n_1 = 2\beta\sqrt{1-m}.$$

Setzen wir diesen Wert für $n_2 - n_1$ in den oben erhaltenen Ausdruck für σ ein, so bekommen wir:

$$\sigma = \frac{2}{3}\sqrt{ca}\,.\,\varrho_k^2\,\beta^3\left(\frac{\tau_k-\tau}{\tau_k}\right)^{3/2}.$$

Wenn $\varepsilon = \frac{8m}{3n-1} - \frac{3}{n^2}$ als Zustandsgleichung genommen wird, so wird der Wert von β auf 2 gefunden werden. Mit der Zustandsgleichung $\varepsilon = \frac{8m}{3n-1} - \frac{3}{mn^2}$ oder mit $\varepsilon = \frac{8m}{3n-1} - \frac{3e^{1-m}}{n^2}$ würde β auf $2{\cdot}83$ ansteigen $(=2\sqrt{2})$[1]. Die empirische Formel von Mathias, für welche die Koëffizienten, um Anschluss bis $m = 0{\cdot}8$ zu erhalten, berechnet sind, fordert einen noch grösseren Wert, welchen wir ungefähr auf 3·5 setzen können.

Aus der Gestalt des Temperaturfaktors $\left(\frac{\tau_k-\tau}{\tau_k}\right)^{3/2}$ geht hervor, dass nicht nur σ bei der kritischen Temperatur verschwindet, — was selbstverständlich alle Theorien gemein haben müssen — aber auch, dass $\frac{d\sigma}{d\tau}$ bei der kritischen Temperatur $= 0$ ist; dass folglich, wenn σ als Funktion von τ dargestellt wird, die Kurve, welche ihren Verlauf angiebt, bei $\tau = \tau_k$ die τ-Axe berühren wird, während aus

$$\sigma = \int u\psi(u)du \cdot \frac{(\varrho_1-\varrho_2)^2}{2}$$

folgen würde, dass diese Kurve die τ-Axe unter einem scharfen Winkel durchschneiden würde. Denn alsdann würde der Temperaturfaktor einfach $\frac{\tau_k-\tau}{\tau_k}$ werden, und bei Differenzierung $\frac{d\sigma}{d\tau}$ einen konstanten Wert annehmen, unabhängig von τ.[2])

---

[1]) Herr van Laar findet in seiner Abhandlung: „Das Verhalten der thermischen und kalorischen Grössen bei der kritischen Temperatur" (diese Zeitschr. **11**, 721) mit der Zustandsgleichung $\varepsilon = \frac{8m}{3n-1} - \frac{3e^{1-m}}{n^2}$, $n_2 - n_1 = {}^2/_3\,\delta$ und $\tau = \tau_k(1 - {}^1/_{72}\,\delta^2)$, oder $m = 1 - {}^1/_{72}\,\delta^2$, also $\delta = 6\sqrt{2}\,\sqrt{1-m}$. Es wird somit nach einer freundlichen Mitteilung seinerseits ebenfalls $n_2 - n_1 = 4\sqrt{2}\,\sqrt{1-m}$.

[2]) Es war auf Grund von Beobachtungen von E. C. de Vries (Metingen over den invloed der temperatuur etc., Proefschrift, Leiden 1893), auf welche Herr Kamerlingh Onnes meine Aufmerksamkeit lenkte, und wo auf den

§ 12.

Die Dimension der kapillaren Schicht.

Die Gleichung (8) in der Gestalt

$$\sqrt{\frac{c}{2}}\cdot\frac{d\varrho}{dh}=\sqrt{\left\{p_1-\mu_1\varrho-a\varrho^2-R\tau\varrho\log\left(\frac{1}{\varrho}-b\right)\right\}}$$

können wir auch als die Differentialgleichung zur Bestimmung von h betrachten. Man kann sie nämlich auch schreiben:

$$dh=\frac{\sqrt{\frac{c}{2}}}{V_k p_k^{1/2}}\frac{dn}{n^{3/2}\sqrt{\left\{\varepsilon_1(n-n_1)-\int\limits_{n_1}^{n}\varepsilon\, dn\right\}}},$$

oder in der Nähe von τ_k:

$$dh=\frac{\sqrt{\frac{c}{2}}}{V_k p_k^{1/2}}\frac{dn}{n^{3/2}\left\{-\frac{1}{4!}\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1\right\}^{1/2}(n-n_1)(n_2-n)},$$

oder da $V_k p_k^{1/2}=\sqrt{\frac{a}{3}}$, $a=\int\psi(u)\,du$, und $\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_1=\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_k=-9$:

$$dh=2\sqrt{\left\{\frac{\int u^2\psi(u)du}{\int\psi(u)du}\right\}}\cdot\frac{dn}{n^{3/2}(n-n_1)(n_2-n)}.$$

Setzen wir $\int u^2\psi(u)du=u_1^2\int\psi(u)du$, so dass u_1 eine Grösse ist, welche uns eine Vorstellung von dem Radius der Attraktionssphäre geben kann, so ist

$$h=2u_1\int\limits_{n_1}^{n_2}\frac{dn}{n^{3/2}(n-n_1)(n_2-n)},$$

und ersehen wir als direkte Folgerung, dass h gross sein wird bezüglich u_1 [1]). Integrieren wir, indem wir dem Faktor $n^{3/2}$ der Bequemlichkeit wegen den konstanten Wert 1 zuerteilen, und, um einer jetzt auftau-

---

erstgenannten Verlauf der σ-Kurve $\left(\frac{d\sigma}{d\tau}=0 \text{ bei } \tau=\tau_k\right)$ geschlossen wurde, dass ich obige Theorie, welche von mir jedoch schon im Jahre 1888 in Hauptzügen ausgearbeitet war, wiederum aufnahm und weiter bearbeitete. Die Zahlen, von Herrn de Vries auf Seite 47 mitgeteilt in der Kolumne unter *CH*, stimmen wohl nicht mit $(1-m)^{3/2}$, aber mit einem Exponenten, welchen man auf ungefähr 1·23 setzen kann, und der langsam und stetig ansteigt bei Annäherung an der kritischen Temperatur. Siehe weiter Zusatz 3 am Ende des Aufsatzes.

[1]) Wenn das Gesetz $\psi(u)=e^{-\frac{u}{\lambda}}$, wo λ eine Konstante, angenommen wird (S. 702), so ist $u_1=\lambda\sqrt{2}$. Bei Äthyloxyd wird unter gewissen Voraussetzungen (siehe Zusatz 4) $\lambda=1{\cdot}74.10^{-8}$ cm gefunden, also wäre $u_1=2{\cdot}46.10^{-8}$ cm.

chenden Schwierigkeit vorzubeugen, die Grenzen $= n'_2$ und n'_1 setzen, so wird gefunden:

$$h = 2u_1 \frac{1}{n_2 - n_1} \log \frac{n'_2 - n_1}{n_2 - n'_2} \cdot \frac{n_2 - n'_1}{n'_1 - n_1}.$$

Lassen wir n'_2 und n'_1 mit n_2 und n_1 zusammenfallen, so wird $h = \infty$. Doch glaube ich nicht, dass dieser Umstand als Argument gegen die hier entwickelte Theorie angewendet werden kann. Nehmen wir nämlich n'_2 und n'_1 in so unmittelbarer Nähe von n_2 und n_1, dass sie experimentell damit zusammenfallend betrachtet werden können, z. B.

$$n_2 - n'_2 = \frac{n_2 - n_1}{10^6} \text{ und } n'_1 - n_1 = \frac{n_2 - n_1}{10^6},$$

so wird

$$h = 2\,u_1 \frac{1}{n_2 - n_1} \log 10^{12}.$$

Sind wir nun bei Temperaturen, wo $n_2 - n_1$ ein nicht sehr kleiner Bruch ist, z. B. $\frac{1}{10}$, so ist h für jene Grenzen noch unterhalb 600-mal u_1. Erst als h 2000-mal u_1 ist, würde die Grösse der Wellenlänge des Lichtes erreicht sein. Und die Temperatur, wo $n_2 - n_1 = \frac{1}{10}$ ist, liegt in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur. Der Umstand, dass bei $n_2 - n_1 = 0$ auch für obengenannte Grenzen der Wert von $h_1 = \infty$ wird, ist gewiss keine Schwierigkeit, da es alsdann ja eine Schicht giebt von unendlicher Dicke, aber mit Eigenschaften, welche gar nicht von denjenigen der begrenzenden Flüssigkeit oder Dampf verschieden sind. Wohl können wir hieraus schliessen, dass die Dimensionen der Schicht mit wachsender Temperatur wachsen.

§ 13.

Thermische Eigenschaften der kapillaren Schicht.

Denken wir uns ein Gefäss, in welchem Flüssigkeit und Dampf sind, die Flüssigkeit sei von einer ebenen Fläche begrenzt, z. B. ein gespanntes Häutchen, so hat man in allen Teilen dieses Gefässes gleichen Druck. Sei dieser Druck p und die Temperatur τ.

Bezeichnen wir die Masse der Flüssigkeit mit m_1 und die Energie dieser Masse mit ε_1, etc., so haben wir für jene drei Massen folgende Beziehungen:

$$\varepsilon_1 - \tau\eta_1 + pV_1 = m_1\mu_1$$
$$\varepsilon_2 - \tau\eta_2 + pV_2 = m_2\mu_1$$
$$\varepsilon_s - \tau\eta_s + pV_s = m_s\mu_1 + \sigma S,$$

wo ε_s, η_s etc. die Energie, Entropie etc. der kapillaren Schicht bezeichnen. Tritt eine Änderung im Zustande ein, so ist:

$$d\varepsilon_1 - \tau d\eta_1 + p dV_1 = \mu_1 dm_1$$
$$d\varepsilon_2 - \tau d\eta_2 + p dV_2 = \mu_1 dm_2$$
$$d\varepsilon_s - \tau d\eta_s + p dV_s = \mu_1 dm_s + \sigma dS.$$

Ist die totale Stoffmenge ungeändert geblieben, so dass $dm_1 + dm_2 + + dm_s = 0$, und hat sich auch das totale Volum nicht geändert, so dass $dV_1 + dV_2 + dV_s = 0$, so ist

$$dE - \tau d\eta = \sigma dS,$$

oder

$$\tau d\eta = dE - \sigma dS.$$

Hier sind E und η die totale Energie und Entropie, welche im Gefäss vorhanden sind. Vergleichen wir diesen Ausdruck mit

$$\tau d\eta = dE + p dV,$$

so schliessen wir, dass die Beziehungen, welche die mechanische Wärmetheorie hinsichtlich p und V lehrt, für den Fall, dass V konstant ist, ohne Änderung unmittelbar auf $-\sigma$ und S übertragen werden können.

Hätten wir uns das Volum nicht unveränderlich gedacht, so wäre erhalten worden:

$$\tau d\eta = dE + p dV - \sigma dS.$$

Betrachten wir E als Funktion von τ, V und S, so wird letztere Gleichung:

$$\tau d\eta = \left(\frac{dE}{d\tau}\right)_{v,s} d\tau + \left[\left(\frac{dE}{dV}\right)_{\tau,s} + p\right] dV + \left[\left(\frac{dE}{dS}\right)_{\tau,v} - \sigma\right] dS.$$

Da $d\eta$ ein totales Differential sein muss, und $d\tau$, dV und dS voneinander unabhängige Grössen sind, leiten wir daraus in bekannter Weise her:

$$\tau d\eta = \left(\frac{dE}{d\tau}\right)_{v,s} d\tau + \tau \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{v,s} dV - \tau \left(\frac{d\sigma}{d\tau}\right)_{v,s} dS\ ^{1)}.$$

Hieraus folgern wir, dass, wenn bei konstantem Volum die Oberfläche des Häutchens vergrössert wird, dann, um die Temperatur konstant zu erhalten, eine Wärmemenge zugeführt werden muss, die durch die Gleichung gegeben ist:

---

[1]) Denn ist S konstant oder $dS = 0$, so soll $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{\tau,s} + p = \tau \left(\frac{d\eta}{dV}\right)_\tau = \tau \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_v$ sein; und ist V konstant oder $dV = 0$, so soll $\left(\frac{dE}{dS}\right)_{\tau,v} - \sigma = \tau \left(\frac{d\eta}{dS}\right)_\tau$ sein. Nun ist $\left(\frac{d\eta}{dV}\right)_\tau = \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_v$, folglich $\left(\frac{d\eta}{dS}\right)_\tau = -\left(\frac{d\sigma}{d\tau}\right)_s$.

$$\left(\frac{dQ}{dS}\right)_{\tau,v} = -\tau\left(\frac{d\sigma}{d\tau}\right)_{v,s}.$$ [1]

(Siehe Gibbs, S. 434 und 436; Übersetzung von Ostwald, S. 316 [Gleichung 587] und 317 [Gleichung 593]).

Da σ eine reine Temperaturfunktion ist, können wir statt $\left(\frac{d\sigma}{d\tau}\right)_{v,s}$ einfach $\frac{d\sigma}{d\tau}$ schreiben. Überdies würde dies auch aus der Beziehung $\left(\frac{d^2p}{d\tau dS}\right)_v = -\left(\frac{d^2\sigma}{d\tau dV}\right)_s$ hervorgehen.

Aus der Gleichung $pdV = \tau d\eta - dE + \sigma dS$ deduzieren wir in gleicher Weise, als wir uns den Zustand durch η, p und S bestimmt denken, und beachten, dass dV ein totales Differential ist:

$$pdV = p\left(\frac{d\tau}{dp}\right)_{\eta,s} d\eta - \left(\frac{dE}{dp}\right)_{\eta,s} dp + p\left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_{\eta,s} dS.$$

Wird keine Wärme zugeführt, also $d\eta = 0$, und die Temperaturerniedrigung durch Kondensation weggenommen, somit $dp = 0$, so ist

$$\left(\frac{dV}{dS}\right)_{\eta,p} = \left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_{\eta,s}.$$

Die Arbeit, welche von aussen durch den Druck p auf die Masse, welche sich der Kondensation zufolge zusammenzieht, während die Oberfläche um die Einheit sich vergrössert, ausgeübt wird, ist $-p\left(\frac{dV}{dS}\right)_{\eta,p}$, und nach der vorhergehenden Beziehung ist diese Arbeit folglich:

$$A = -p\left(\frac{dV}{dS}\right)_{\eta,p} = -p\left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_{\eta,s}.$$

Wir können diese Beziehung in einer Gestalt schreiben, welche ersichtlich macht, dass wir sie aus anderweitigen Betrachtungen hätten herleiten können.

Da σ eine reine Temperaturfunktion ist, und folglich von η und S unabhängig, so können wir jene Arbeit auch schreiben:

$$A = -p\,\frac{d\sigma}{d\tau}\,\frac{d\tau}{dp}.$$

---

[1] Aus dieser Gleichung geht wegen $\sigma = 0$ und also $\left(\frac{dQ}{dS}\right)_{\tau,v} = 0$ bei der kritischen Temperatur hervor, dass $\frac{d\sigma}{d\tau} = 0$ sein muss, und also die Kurve, welche σ als Funktion der Temperatur vorstellt, die Abscisse der Temperatur im kritischen Punkte berühren muss (vergl. S. 695), wie die von mir entwickelte Theorie auch fordert, und wie es den Beobachtungen des Herrn E. C. de Vries entspricht.

In diesem Ausdruck ist p der Druck des gesättigten Dampfes, und somit $\tau \frac{dp}{d\tau} = \frac{r}{u}$, und demnach:

$$A = -\frac{pu}{r} \tau \frac{d\sigma}{d\tau}.$$ [1]

(Siehe Gibbs, Übersetzung, Seite 316 [Gleichung 592] und Seite 318 [Gleichung 595]).

Die Wärme, welche wir, um die Oberfläche um die Einheit zu vergrössern, bei konstantem Volum zuführen mussten, war $-\tau \frac{d\sigma}{d\tau}$. Jetzt führen wir jene Wärme nicht zu, aber es wird Dampf kondensiert, und bei dieser Kondensation ist die äussere Arbeit ein Teil der freiwerdenden Wärme, nämlich der Teil durch den Bruch $\frac{pu}{r}$ bezeichnet.

Bestimmt man den Wert von $\left(\frac{dE}{dS}\right)_{\tau,v}$, so findet man dafür:

$$\left(\frac{dE}{dS}\right)_{\tau,v} = \sigma - \tau \frac{d\sigma}{d\tau}.$$

Das ist nicht in Widerstreit mit § 9, wo die kapillare Energie $= \sigma$ gesetzt wurde. Wenn wir die Schicht um die Oberflächeneinheit vergrössern, und dieses z. B. ausführen durch Ausdehnung des Häutchens, so leisten wir die Arbeit σ, welche dem Häutchen zugute kommt. Überdies müssen wir jedoch eine Wärmemenge zuführen $= -\tau \frac{d\sigma}{d\tau}$, wodurch die ganze Energiezunahme $= \sigma - \tau \frac{d\sigma}{d\tau}$ wird. In § 9 nannten wir, in Übereinstimmung mit diesen Betrachtungen, die spezielle Arbeit, welche ausser der Wärmezufuhr geleistet werden muss, die Grösse σ, und es ist dann auch diese Grösse, welche gewöhnlich als kapillare Konstante bezeichnet wird.

§ 14.

Diskontinuierliche Grenzschicht.

Aus der kapillaren Konstante, welche wir bei kontinuierlicher Änderung der Dichte fanden, kann für den Fall, dass die Änderung

---

[1] Der Wert von p und somit auch von $\frac{dp}{d\tau}$ sind durch die Gegenwart der ebenen Schicht nicht geändert — d. h. die in der mechanischen Wärmetheorie bewiesenen Beziehungen gelten auch für Flüssigkeit und Dampf, durch eine ebene Schicht getrennt.

diskontinuierlich sein möchte, auch den gewöhnlichen Wert, wie er aus der Laplaceschen Theorie hervorgeht, erhalten werden.

Schreiben wir:

$$\sigma = \int u^2 \psi(u)\, du \cdot \int \frac{d\varrho_h}{dh}\, d\varrho_h = \int \left\{ u\, \psi(u)\, du \int u \frac{d\varrho_h}{dh}\, d\varrho_h \right\}.$$

Nun ist

$$\varrho_{h-u} = \varrho_h - u \frac{d\varrho_h}{dh} + \frac{u^2}{2} \frac{d^2\varrho_h}{dh^2} - \cdots.$$

Ist $h < u$, was gewiss der Fall ist, wenn h wirklich $= 0$, so ist $\varrho_{h-u} = \varrho_1$, und folglich:

$$u \frac{d\varrho_h}{dh} = \varrho_h - \varrho_1 + \frac{u^2}{2} \frac{d^2\varrho_h}{dh^2} - \cdots.$$

Beachten wir nun, dass $\int \frac{d^2\varrho}{dh^2}\, d\varrho = \frac{1}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2$, was an den Grenzen $= 0$ gesetzt werden darf — und dass diese Bemerkung auch die folgenden Glieder betrifft, so bleibt für σ nur übrig:

$$\sigma = \int u\, \psi(u)\, du \cdot \frac{(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{2}.$$

Doch wird es allgemein anerkannt, dass letztere Gleichung mit dem Verlauf der kapillaren Energie bei Temperaturänderung nicht übereinstimmt. Zur Aufhebung dieser Schwierigkeit hat man die Zuflucht zu der Voraussetzung nehmen müssen, dass die Wirkungsweise der molekularen Kräfte für Flüssigkeit und Dampf verschieden ist; eine Voraussetzung, welche durch die Kontinuität zwischen beiden Zuständen nicht unterstützt wird. Überdies wird durch eine derartige Voraussetzung nichts erklärt — dieselbe besagt nicht viel mehr als das Geständnis, dass noch so viel uns unbekannt ist und dass die kapillare Wirkung noch nicht zu erklären ist.

Dass der Zustand, wie er auf den vorhergehenden Seiten entwickelt ist, vorkommen kann, ist durch die Prüfung der Stabilität erwiesen. Wünschte man Beweise, dass kein anderer als jener vorkommen kann, so hätte man den Beweis zu liefern, dass nicht nur die freie Energie bei kontinuierlichem Übergang ein Minimum ist, sondern auch kein Zustand nachgewiesen werden kann, welcher einen noch geringeren Wert für die freie Energie liefern würde. Selbstverständlich ist ein solcher Beweis schwer zu führen. Aber da durch die Theorie, welche Diskontinuität voraussetzt, sogar noch nicht untersucht ist, ob dieser Zustand einen des Gleichgewichts darstellt, und gewiss nicht ob ein derartiger Zustand stabil ist, so glaube ich mich zu dem Ausspruche berechtigt, dass die Voraussetzung von Kontinuität die wahrscheinlichere ist.

§ 15.

Die Lösung der vollständigen Differentialgleichung.

Die vorhergehende Lösung des kapillaren Problems würde ganz genau sein, wenn die Koëffizienten c_{2n} für $n > 1$, $= 0$ gesetzt werden könnten. Nach der Art, auf welche wir zu diesen Funktionen $\int u^4 \psi(u) du$, u. s. w. gekommen sind, ist dies nicht wahrscheinlich. Und es ist daher zu erwarten, dass obige Lösung nur als Näherung betrachtet werden darf — während die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass die vollständige Lösung, wenn ausführbar, uns eine Hindeutung geben würde auf die Temperatur, oberhalb welcher, wie im obigen vorausgesetzt ist, kontinuierliche Übergänge vorkommen, und unterhalb welcher wirklich Unstetigkeit auftritt.. Einer vollständigen Lösung steht jedoch die Unkenntnis der Funktionen c_{2n} im Wege.

Je geschwinder sie abnehmen, desto mehr wird die gegebene Lösung der wahren sich nähern. Nimmt man eine Beziehung zwischen c_2, c_4 u. s. w., bei welcher der Wert der successiven Koëffizienten überschätzt wird, und kann alsdann die Lösung angegeben werden, so wird die genaue Lösung gewiss liegen zwischen derjenigen, wobei c_4, c_6, u. s. w. $= 0$ gesetzt werden, und derjenigen, wobei sie zu gross vorausgesetzt wurden.

Durch diese Erwägung geführt, habe ich eine Lösung gesucht unter Voraussetzung, dass

$$\frac{\frac{c_2}{2!}}{a} = \frac{\frac{c_4}{4!}}{\frac{c_2}{2!}} = \frac{\frac{c_6}{6!}}{\frac{c_4}{4!}} = \text{u. s. w.},$$

und deshalb

$$\frac{\int \psi(u)\, du \int u^4 \psi(u)\, du}{4!} = \left(\frac{\int u^2 \psi(u)\, du}{2!}\right)^2 = \text{u. s. w.},$$

eine Beziehung, welche in der That ganz genau zwischen den Koëffizienten bestehen würde, wenn $\psi(u) = e^{-\frac{u}{\lambda}}$ gesetzt werden dürfte[1]).

Bei jener Voraussetzung ist (indem wir c für c_2 schreiben[2]):

$$c\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \frac{c^2}{2a}\frac{d^4\varrho}{dh^4} + \frac{c^3}{4a^2}\frac{d^6\varrho}{dh^6} + \text{etc.} = f - \mu_1,$$

folglich
$$\frac{c^2}{2a}\frac{d^4\varrho}{dh^4} + \cdots = \frac{c}{2a}\left\{\frac{\partial f}{\partial \varrho}\frac{d^2\varrho}{dh^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\right\},$$

---

[1]) Siehe Zusatz 4.

[2]) In der holländischen Abhandlung steht durch ein Versehen in dieser und in einigen folgenden Gleichungen a statt $2a$.

deshalb $$f-\mu_1-c\frac{d^2\varrho}{dh^2}=\frac{c}{2a}\left\{\frac{\partial f}{\partial\varrho}\frac{d^2\varrho}{dh^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial\varrho^2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\right\},$$

oder $$f-\mu_1-\frac{c}{2a}\frac{\partial^2 f}{\partial\varrho^2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2=c\left\{1+\frac{1}{2a}\frac{\partial f}{\partial\varrho}\right\}\frac{d^2\varrho}{dh^2}. \tag{9}$$

Die Funktion f ist hier, was vorher $f+\varrho\frac{\partial f}{\partial\varrho}$ war, nämlich $-\int p\,dV+pV$, und ist somit $f-\mu_1=pV-p_1V_1-\int_{V_1}^{V}p\,dV$, wo überall $V=\frac{1}{\varrho}$ zu setzen ist.

Trägt man auf eine ϱ-Axe ϱ_2 und ϱ_1 an, so hat, da $\frac{\partial f}{\partial\varrho}=\frac{1}{\varrho}\frac{dp}{d\varrho}=-V^3\frac{dp}{dV}$ ist, die Kurve $f-\mu_1$ einen Verlauf wie eine Sinusfunktion, d. h. erst ist sie positiv, dann negativ, während die Funktion mit dem Werte 0 anfängt und endigt, und fliessend verläuft.

Wir können sie darstellen durch $\sum\beta_m\sin 2m\pi\frac{\varrho-\varrho_2}{\varrho_1-\varrho_2}$. Wir begnügen uns mit nur einem Gliede, und es sei somit zur Lösung von (9):

$$f-\mu_1=ak(\varrho_1-\varrho_2)\sin 2\pi\frac{\varrho-\varrho_2}{\varrho_1-\varrho_2}.$$

Wir können jetzt, da $\frac{\partial^2 f}{\partial\varrho^2}=-\frac{4\pi^2(f-\mu_1)}{(\varrho_1-\varrho_2)^2}$, Gleichung (9) folgenderweise schreiben:

$$(f-\mu_1)\left\{1+4\pi^2\frac{c}{2a(\varrho_1-\varrho_2)^2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\right\}=c\left(1+\frac{1}{2a}\frac{\partial f}{\partial\varrho}\right)\frac{d^2\varrho}{dh^2},$$

und somit:

$$\frac{c\frac{d^2\varrho}{dh^2}}{1+4\pi^2\frac{c}{2a(\varrho_1-\varrho_2)^2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2}=\frac{f-\mu_1}{1+\frac{1}{2a}\frac{\partial f}{\partial\varrho}},$$

oder $$\frac{c\frac{d^2\varrho}{dh^2}}{1+4\pi^2\frac{c}{2a(\varrho_1-\varrho_2)^2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2}=\frac{ak(\varrho_1-\varrho_2)\sin 2\pi\frac{\varrho-\varrho_2}{\varrho_1-\varrho_2}}{1+\pi k\cos 2\pi\frac{\varrho-\varrho_2}{\varrho_1-\varrho_2}},$$

oder

$$\frac{\frac{c}{2}d\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2}{1+4\pi^2\frac{c}{2a(\varrho_1-\varrho_2)^2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2}=\frac{\frac{-ak(\varrho_1-\varrho_2)^2}{2\pi}d\cos 2\pi\frac{\varrho-\varrho_2}{\varrho_1-\varrho_2}}{1+\pi k\cos 2\pi\frac{\varrho-\varrho_2}{\varrho_1-\varrho_2}},$$

was bei Integration ergiebt:

$$1+4\pi^2\frac{c}{2a(\varrho_1-\varrho_2)^2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2=\frac{C}{\left\{1+\pi k\cos 2\pi\frac{\varrho-\varrho_2}{\varrho_1-\varrho_2}\right\}^2}.$$

Die Konstante C ist derart zu nehmen, dass bei $\varrho = \varrho_1$ und $\varrho = \varrho_2$, $\frac{d\varrho}{dh} = 0$ wird. Wir finden folglich:

$$1 + 4\pi^2 \frac{c}{2a(\varrho_1 - \varrho_2)^2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 = \frac{(1+\pi k)^2}{\left\{1 + \pi k \cos 2\pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}\right\}^2}. \quad (10)$$

Gleichung (10) habe ich darum entwickelt, weil diese vielleicht etwas aussagt über die Weise, auf welche entschieden werden muss, ob die Grenzschicht kontinuierlich ist, oder ob Unstetigkeit eintreten wird.

Jene Gleichung ergiebt nämlich $\frac{d\varrho}{dh} = \infty$, wenn $\cos 2\pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} = -\frac{1}{\pi k}$. Bei sehr kleinen Werten von k kann dieser Bedingung nicht genügt werden. Nehmen wir k so, dass $\frac{1}{\pi k} = 1$, so giebt es ein Element der Kurve $\varrho = F(h)$, wo die Tangente senkrecht auf der h-Axe steht; aber für grössere Werte von k entsteht eine Kurve, welche zum Gedanken führt, dass Diskontinuität eintritt.

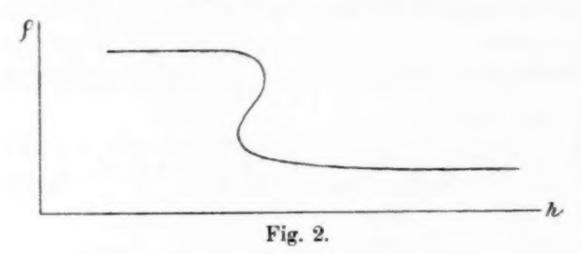


Fig. 2.

So hat die Kurve $\varrho = F(h)$ für $\frac{1}{\pi k} < 1$ den durch Fig. 2 angegebenen Verlauf; sie würde bei einer Reihe von Werten für h drei Dichten erfordern, und führt somit zu einer Ungereimtheit.

Nun ist dieser Umstand unweit der kritischen Temperatur nicht zu befürchten. Dort ist k klein; ich habe mich davon überzeugt, dass k sogar der Null sich nähert, wenn τ_k erreicht wird, so dass somit der Wert von σ, welcher oben bei jener Temperatur von uns berechnet wurde, jedenfalls seinen Wert als Näherungswert beibehält.

Ohne Gleichung (10) zur Hilfe zu nehmen, können wir auch aus (9) folgern, dass $\frac{d\varrho}{dh} = \infty$ eintreten wird bei $1 + \frac{1}{2a}\frac{\partial f}{\partial \varrho} = 0$. Fangen wir an bei der Flüssigkeit, so wird $f - \mu_1 = pV - p_1 V_1 - \int_{V_1}^{V} p\,dV$ negativ und $\frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2}$ positiv. Denn $\frac{\partial f}{\partial V} = V\frac{dp}{dV}$ ist dann negativ. Das

ganze erste Glied von (9) ist somit negativ und folglich auch $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$, da $1+\frac{1}{2a}\frac{\partial f}{\partial\varrho}$ eine positive Grösse ist. Steigt nun $\frac{d\varrho}{dh}$ zu ∞ an, so wird gleich vor und gleich nach diesem Punkte, $\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2$ wegen, das Zeichen des ersten Gliedes negativ bleiben (es sei denn, dass auch $\frac{\partial^2 f}{\partial\varrho^2}$ sein Zeichen wechselte). Aber da bei $\frac{d\varrho}{dh}=\infty$ auch $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ einen Zeichenwechsel erleidet, muss auch $1+\frac{1}{2a}\frac{\partial f}{\partial\varrho}$ sein Vorzeichen ändern.

Dieser Umstand giebt uns das Mittel, mit Hilfe der Zustandsgleichung zu untersuchen, bei welcher Temperatur der Fall $\frac{d\varrho}{dh}=\infty$ zum ersten Male eintreten wird. Ist doch $\frac{\partial f}{\partial\varrho}=\frac{1}{\varrho}\frac{dp}{d\varrho}$, so dass $\frac{\partial f}{\partial\varrho}=-2a$ ist, wenn $-2a\varrho=\frac{dp}{d\varrho}$. Weil somit $\frac{dp}{d\varrho}$ negativ wird, wird der Fall $\frac{d\varrho}{dh}=\infty$ auf dem labilen Zweig der Isotherme gefunden werden.

Die Gleichung $\frac{dp}{d\varrho}=-2a\varrho$ giebt $\frac{dp}{dV}=\frac{2a}{V^3}$, oder $\frac{R\tau}{(V-b)^2}=0$. Es muss also $\tau=0$ sein, bevor $\frac{d\varrho}{dh}=\infty$ vorkommen, und also Diskontinuität angenommen werden kann.

Hätten wir die Gleichgewichtsbedingung $\sum 2\frac{c_{2n}}{2n!}\frac{d^{2n}\varrho}{dh^{2n}}=f-\mu_1$ dargestellt durch

$$c\frac{d^2\varrho}{dh^2}+m\frac{c^2}{2a}\frac{d^4\varrho}{dh^4}+\cdots=f-\mu_1,$$

und folglich das Verhältnis der successiven Koëffizienten noch m-mal grösser vorausgesetzt, so finden wir (die Annahme stets beibehaltend, dass $\left(\frac{mc}{2a}\right)^n\frac{d^{2n}\varrho}{dh^{2n}}$ gegen Null konvergiert) die Gleichung $1+\frac{m}{2a}\frac{\partial f}{\partial\varrho}=0$ zur Bestimmung der Umstände, bei welchen $\frac{d\varrho}{dh}=\infty$ wird. Sie giebt:

$$R\tau=2a\frac{(V-b)^2}{V^3}\left(1-\frac{1}{m}\right).$$

Die zwei zusammenfallenden Wurzeln liegen bei $V=3b$ und $\frac{\tau}{\tau_k}=$ $=1-\frac{1}{m}$, so dass erst, wenn wir $m=\infty$ setzen, die Diskontinuität

schon bei τ_k auftreten würde. Die Voraussetzung $m = 1$ führt zu Kontinuität bei allen Temperaturen. Denn bei $V = 3b$ hat $\frac{(V-b)^2}{V^3}$ seinen Maximalwert, so dass bei anderen reellen Werten von V, welche $> b$ sind, immer kleinere korrespondierende Werte für τ gefunden werden. Bei $m = \infty$ ist $\tau = \tau_k$, so dass alsdann nur bei dieser Temperatur wegen den zwei zusammenfallenden Wurzeln keine Diskontinuität auftritt, doch sind bei allen niedrigeren Werten von τ immer zwei nicht zusammenfallende reelle Werte $> b$ für V zu finden, wo $\frac{d\varrho}{dh} = = \infty$. Bei $m = 1$ dagegen sind bei allen Werten von τ, welche grösser als 0 sind, keine Werte für V zu finden, welche obiger Gleichung genügen, so dass dann niemals $\frac{d\varrho}{dh} = \infty$ werden kann.

Die Voraussetzung $m = 1$ ist, glaube ich, die wahre. Wie auf Seite 702 bemerkt wurde, geht dieselbe aus der Hypothese hervor, dass $\psi(u) = e^{-\frac{u}{\lambda}}$. Denn alsdann wird $a = \lambda$, $c_1 = \lambda^2$, $\frac{c_2}{2!} = \lambda^3$, $\frac{c_3}{3!} = \lambda^4$, $\frac{c_4}{4!} = \lambda^5$, etc. Seit ich die vorhergehenden Seiten schrieb, habe ich mich davon überzeugen können, dass jene Funktion wirklich allen mathematischen Eigenschaften der molekularen Wirkungsweise genügt[1]). Sie führt zum Ausdruck:

$$P = C - f\frac{e^{-\frac{u}{\lambda}}}{u}$$

für das Potential zweier materiellen Punkte, deren Entfernung $= u$. Der Ausdruck $e^{-\frac{u}{\lambda}}$ kann als ein Extinktionsfaktor betrachtet werden, während die Grösse λ, das Verhältnis zwischen den Laplaceschen Grössen H und K so klein ist, dass die molekulare Wirkung mit unbegreiflicher Geschwindigkeit abnimmt.

Jetzt, wo ich die Voraussetzung nicht mehr als eine beliebige, sondern vielmehr als eine der Wahrheit getreue betrachte, habe ich aus der Differentialgleichung (9) den Ausdruck für σ hergeleitet.

Behalten wir den Faktor m bei, so wird für $m = 0$ der frühere Näherungswert von σ, und für $m = 1$ der genauere Wert gefunden werden. Sei die Gleichgewichtsbedingung:

---

[1]) Siehe Zusatz 5.

$$f = c\,\frac{d^2\varrho}{dh^2} + m\,\frac{c^2}{2a}\,\frac{d^4\varrho}{dh^4} + \cdots\cdots,$$

wo f, was bisher $f-\mu_1$, so geht daraus hervor:

$$f = c\,\frac{d^2\left(\varrho + \frac{m}{2a}f\right)}{dh^2}. \tag{11}$$

Multiplizieren wir beide Glieder von (11) mit $d\varrho + \frac{m}{2a}df$, so finden wir nach Integration[1])

$$\varrho f + (p_1 - p) + \frac{m}{4a}f^2 = \frac{c}{2}\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\left(1 + \frac{m}{2a}\frac{\partial f}{\partial\varrho}\right)^2,$$

und hieraus, da mit Beachtung früherer Beziehungen[2])

$$\sigma = \int dh\left\{\varrho f + (p_1 - p) + \frac{m}{4a}f^2 - \left(\varrho + \frac{m}{2a}f\right)\frac{f}{2}\right\},$$

$$\sigma = \frac{c}{2}\int dh\left\{\left(\frac{d\left(\varrho + \frac{m}{2a}f\right)}{dh}\right)^2 - \left(\varrho + \frac{m}{2a}f\right)\frac{d^2\left(\varrho + \frac{m}{2a}f\right)}{dh^2}\right\},$$

oder[3])
$$\sigma = c\int dh\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2\left(1 + \frac{m}{2a}\frac{\partial f}{\partial\varrho}\right)^2.$$

Man kann fragen, ob der Beweis für die Stabilität sich auch in diesem mehr allgemeinen Falle führen lässt. Wegen der unendlichen Zahl von Differentialquotienten, die zu berücksichtigen sind, stösst man dabei aber auf grosse Schwierigkeiten. Denn aus

$$I = \int \varrho\, dh\left[f(\varrho) - \mu_1 - a\lambda^2\frac{d^2\varrho}{dh^2} - a\lambda^4\frac{d^4\varrho}{dh^4} - \text{u. s. w.}\right]$$

folgt:

$$\delta^2 I = \frac{1}{2}\int \varrho\, dh\left[(\delta\varrho)^2\frac{\partial^2(\varrho f(\varrho) - \mu_1)}{\partial\varrho^2} - 2a\lambda^2\delta\varrho.\delta\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \right.$$
$$\left. - 2a\lambda^4\delta\varrho.\delta\frac{d^4\varrho}{dh^4}\cdots\cdots\right],$$

---

[1]) Da $\frac{\partial f}{\partial\varrho} = \frac{1}{\varrho}\frac{dp}{d\varrho}$, so ist nämlich $\varrho\, df = dp$, und kann für $f d\varrho + \frac{m}{2a}f df$ geschrieben werden $f d\varrho + \varrho\, df - dp + \frac{m}{2a}f df$.

[2]) $\sigma = \int dh\left\{p_1 - p + {}^1\!/_2\,\varrho(\psi' + pV - \mu_1)\right\} = \int dh\left\{p_1 - p + {}^1\!/_2\,\varrho f\right\}$. (S. 681.)

[3]) Denn es ist, wenn $\varrho + \frac{m}{2a}f = x$ gesetzt wird, $\int\left(\frac{dx}{dh}\right)^2 dh = \int\frac{dx}{dh}dx = \left(x\frac{dx}{dh}\right)_-^+ - \int x\frac{d^2x}{dh^2}dh$. Nun ist $\frac{dx}{dh} = \frac{d\varrho}{dh} + \frac{m}{2a}\frac{\partial f}{\partial\varrho}\frac{d\varrho}{dh}$ an den Grenzen $= 0$, so dass $-\int x\frac{d^2x}{dh^2}dh = \int\left(\frac{dx}{dh}\right)^2 dh$ ist.

(vergl. § 7), oder nach partieller Integration:

$$\delta^2 I = \frac{1}{2}\int \varrho\, d h \left[(\delta \varrho)^2 \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} (\varrho f(\varrho) - \mu_1) - 2 a \lambda^2 \delta\varrho \frac{d^2 (\delta \varrho)}{d h^2} - \right.$$

$$\left. - 2 a \lambda^4 \delta \varrho \frac{d^4 (\delta\varrho)}{d h^4} \cdots \right].$$

Der Kunstgriff aus § 7 führt hier nicht zum Ziele. Wenn man aber $t \frac{d\varrho}{dh} \alpha$ an Stelle von $\delta\varrho$ einführt, und die weitere Rechnung mit derjenigen in § 7 vergleicht, so sieht man leicht, welche besonderen Umstände ich benutzen konnte, um das Vorzeichen der Variation zweiter Ordnung im einfachen Falle zu bestimmen. Bekanntlich ist es bis jetzt nur in sehr vereinzelten Fällen gelungen, mittels der Variationsrechnung die Bedingungen für Maximum- oder Minimumwerte auszuarbeiten.

Nachdem in § 7 aber der Beweis für die Stabilität in dem einfachen Falle geliefert ist — obgleich der Gleichgewichtszustand in der Grenzschicht Dichten erfordert, welche, über einen endlichen Raum ausgedehnt, labil sein würden — giebt es wohl keinen triftigen Grund, um die Stabilität nicht auch in mehr allgemeinem Falle anzunehmen.

Bei der kritischen Temperatur weicht das Resultat der vollständigen Gleichung so wenig von dem oben berechneten Näherungswerte ab, dass dasselbe ungeändert beibehalten werden kann.

Zusatz 1. (Seite 670.)

Dass eine spezielle Form der Zustandsgleichung schon benutzt wurde, ist der Einfachheit wegen geschehen und hat auf keine der Folgerungen Einfluss gehabt. Wenn G. Bakker (diese Zeitschr. **12**, 284) also behauptet, dass die Hypothese $\varepsilon = \varphi(v) + \psi(\tau)$ von mir vorausgesetzt wird, so ist dies nicht in der Weise zu verstehen, als ob auch die Schlussfolgerung, dass in der Tiefe h in einer ebenen Grenzschicht die freie Energie als $f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \varrho}{d h^2}$ aufzufassen sei — wo c_2 ein von der Stoffverteilung unabhängiges Integral und $f(\varrho)$ die freie Energie an Stellen gleichmässiger Dichte ϱ ist — sowie die Folgerungen über die Grössenordnung von c_2 und den kontinuierlichen Übergang in der Grenzschicht, von dieser Hypothese abhängig wären.

Zu einer Darstellung wie $f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \varrho}{d h^2}$ würde vielleicht sogar eine kinetische Auffassung führen, die voraussetzt, dass nur die unmittelbare Berührung der Moleküle zu dem Mittelwert deren potentieller Energie beiträgt.

Betrachten wir noch besonders den Fall, dass der Molekulardruck auch von der Temperatur abhängig, und zwar $\frac{a_0 f(\tau)}{V^2}$ gesetzt wird. Die Energie ist dann nach $\frac{d\varepsilon}{dv} = \tau \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_v - p$:

$$\varepsilon = C - a_0 \varrho \left(f(\tau) - \tau f'(\tau)\right).$$

Das Glied $- a_0 \varrho f(\tau)$, welches wir kurz durch ε_k bezeichnen wollen, steht zu dem Molekulardruck $K = \varrho^2 a_0 f(\tau) = - \varrho \varepsilon_k$ im selben Verhältnis, wie das Potential an der ebenen Oberfläche einer Flüssigkeit von gleichmässiger Dichte zu der Kraft, mit der ein auf der Flüssigkeit lastendes Elementar-Säulchen derselben Flüssigkeit von unendlicher Länge, pro Einheit des Querschnittes angezogen wird, wenn man annimmt, dass die Flüssigkeit nicht nur im Sinne der Molekulartheorie, sondern im mathematischen Sinne von gleichmässiger Dichte ist, und dass die Flüssigkeitsteilchen Kräfte aufeinander ausüben, die ein Potential haben. Nimmt man in der üblichen Weise in der Höhe h über der Flüssigkeit von der Dichte ϱ eine Schicht von der Dicke dh in dem erwähnten Säulchen, und ist das Potential der von einer Ebene begrenzten Flüssigkeit in der Höhe h, P_h, so erfährt diese Schicht pro Einheit der Oberfläche eine Kraft $\frac{dP_h}{dh} \varrho dh$, und also das ganze Säulchen pro Einheit der Oberfläche die Kraft

$$K' = \int_0^\infty \varrho \, dP = - \varrho P_0,$$

wenn P_0 das Potential der Flüssigkeit an der Oberfläche ist.

An Stelle der gleichmässig den Raum füllenden mathematischen Flüssigkeit kann man auch eine Flüssigkeit setzen, bei der die Materie zwar in Molekülen zusammengezogen ist, aber die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül sich an einer bestimmten Stelle des Raumes befindet, überall gleich gross ist. Dies setzt voraus, dass die Moleküle fortwährend ganz willkürlich im Raume verteilt sind und nicht, wie im kinetischen Problem, die kleineren oder grösseren Abstände derselben der Wahrscheinlichkeit nach bevorzugt sind. Überdies muss noch angenommen werden, dass die Kräfte zwischen zwei Molekülen nur von der Lage eines einzelnen Punktes in jedem Molekül bestimmt werden.

Wäre dies alles der Fall, so würde die oben angeführte Beziehung von ε_k und K auch so ausgedrückt werden können: der erste Teil der Energie $\varepsilon_k = - a_0 \varrho f(\tau)$ ist die Arbeit gegen die Verschiebungskräfte, deren Potential den Molekulardruck bestimmt.

Wenn aber der wirkliche Sachverhalt bei den Flüssigkeiten von dem eben dargelegten abweicht, wie dies der Annahme, dass a in meiner Theorie von der Temperatur abhängt, entspricht, so wird der zweite Teil der Energie $a\varrho\tau f''(\tau)$ als eine ergänzende Energie aufzufassen sein.

Man kann von dieser Energie sagen, dass sie den Molekülen zukommt durch den besonderen Zustand, in dem diese sich je nach den Werten von ϱ und τ befinden. Dass jener zweite Teil der Energie in meiner Theorie der Kapillarität nur unter sehr besonderen Umständen eine Rolle spielen würde, leuchtet ein, wenn man darauf achtet, dass es nicht auf den Wert von ε, sondern von $\varepsilon - \tau\eta$ ankommt und im betrachteten Falle in $\tau\eta$ ein ähnliches Glied vorkommen wird, welches das eben erwähnte gerade aufhebt. Denn es ist im allgemeinen, abgesehen von einer reinen Temperaturfunktion, $\varepsilon - \tau\eta = \int p\,dV$, so dass wieder für $\varepsilon - \tau\eta$ an Stellen gleichmässiger Dichte gefunden wird:

$$\psi = -a_0\varrho f(\tau) - R\tau \log\left(\frac{1}{\varrho} - b\right).$$

Ebenso wird man für Stellen, wo die Dichte nicht gleichmässig ist, wieder den von mir im Text benutzten Ausdruck finden, wenn der zweite Teil der Energie $a_0\varrho\tau f''(\tau)$ auch an solchen Stellen nur von dem örtlichen Zustand, d. h. von τ und ϱ und nicht von $\frac{d^2\varrho}{dh^2}, \frac{d^4\varrho}{dh^4}$ u. s. w. abhängt. Es ist mir kein Umstand bekannt, der gegen diese letzte Voraussetzung anzuführen wäre. Jedenfalls ist diese Voraussetzung vollständig im Einklang mit der schon gemachten Annahme, dass die Entropie an Stellen ungleichmässiger Dichte nur von ϱ und τ bestimmt wird.

Bei der Berechnung des Unterschiedes von ε und ε_1 zu meinem Zwecke habe ich dann auch nur auf die vorhin genannten Verschiebungskräfte geachtet. Die Form der Integrale c_2, c_4 wird, sobald eine vollständig gleichmässige Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit von Molekülcentren in dem Raume, der ein Molekülcentrum umgiebt, nicht mehr angenommen wird, komplizierter. Die Betrachtung dieser Form würde uns aber ganz in das Gebiet der kinetischen Theorie führen. Wenngleich aus einer solchen Betrachtung hervorgeht, dass c_2 u. s. w. von dem Zustande, also von τ und ϱ an dem Orte, wo das Integral genommen wird, abhängen kann, so ist bis jetzt gar keine Aussicht, dass die kinetische Theorie angeben kann, wie. Ich habe also diese Komplikation von meiner Theorie ausgeschlossen. Auch die Frage, wie

man auf rein thermodynamischem Wege die Abhängigkeit von c_2 u. s. w. von der Dichte erforschen könnte, wird hier nicht erörtert.

Zusatz 2. (Seite 691.)

Nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände werden n und ε, und auch n_2 und n_1 bei gleichen Werten von $m = \frac{\tau}{\tau_k}$ für alle Körper, welche dem Gesetz gehorchen, denselben Wert haben.

Demnach wird auch das hier aufgestellte Integral

$$\sqrt{2}\int_{n_1}^{n_2} \frac{dn}{n^{5/2}} \sqrt{\left\{\varepsilon_1 (n - n_1) - \int_{n_1}^{n} \varepsilon\, dn\right\}}$$

für alle jene Körper bei demselben m denselben Wert haben, $\varphi(m)$. Bezeichnen wir die Kapillarenergie einer ebenen Berührungsschicht der Flüssigkeit mit dem eigenen Dampf bei der Temperatur m durch σ_m, so wird demgemäss σ_m für alle jene Körper bestimmt durch die Gleichung

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{c p_k}{V_k^2}} \cdot \varphi(m).$$

In meiner Abhandlung „Beitrag zur Kenntnis von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände“, Jan. 1881, schrieb ich: „Schon früher (Kontinuität etc. S. 110) kam ich zum Schluss, „dass das Verhältnis zwischen der Kapillaritätskonstante und dem Molekulardruck (eine Grösse, welche unmittelbar mit dem Radius der Attractionssphäre zusammenhängt) dem Diameter der Moleküle gleich ist“, und folgerte ich weiter: „Ist der Radius der Attractionssphäre bei allen Körpern gleich gross, so muss die Kapillaritätskonstante für verschiedene Körper dem kritischen Druck proportional sein. Ist dagegen dieser Radius den linearen Dimensionen der Moleküle proportional, so kommt man zu folgender Beziehung:

$$\left(\frac{H_1}{H_2}\right)^3 = \frac{p_1^2 T_1}{p_2^2 T_2}.$$

In dieser Formel stellen p und T den kritischen Druck und die kritische Temperatur eines Körpers vor, und ist H die Konstante der Kapillarität. Natürlich ist hier nur die Rede von übereinstimmenden Zuständen und strenge nur, wenn die Flüssigkeit nur mit ihrem eignen Dampf in Berührung ist.“

Wenn man dies in der jetzt gefolgten Bezeichnung schreibt, so ergiebt sich:

$$\sigma_{m_1}^3 : \sigma_{m_2}^3 = p_{k_1}^2 \tau_{k_1} : p_{k_2}^2 \tau_{k_2},$$

wo die Indices 1 und 2 sich auf zwei verschiedene Körper beziehen, oder auch: $\sigma_{m_1} : \sigma_{m_2} = \tau_{k_1} M_1^{-2/3} v_{k_1}^{-2/3} : \tau_{k_2} M_2^{-2/3} v_{k_2}^{-2/3}$.

Es ergab sich eine angenäherte Bestätigung dieser Beziehung durch die damals vorliegenden Beobachtungen. Wenn man die nämliche Voraussetzung in der jetzigen Formel

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{c p_k}{v_k^2}} \cdot \varphi(m)$$

einführt, so ist wegen der Ableitung von $c = \int_0^\infty u^2 \psi(u) du$ und $a = \int_0^\infty \psi(u) du$ das Verhältnis in übereinstimmenden Zuständen:

$$\frac{c_1}{a_1} : \frac{c_2}{a_2} = u_1^2 : u_2^2,$$

wenn u_1 und u_2 die Radien der Attractionssphäre der Moleküle sind, und also: $\frac{c_1}{a_1} : \frac{c_2}{a_2} = M_1^{2/3} v_{k_1}^{2/3} : M_2^{2/3} v_{k_2}^{2/3}$,

und wird die Formel, indem man c mit $a v_k^{2/3} M^{2/3}$ proportional setzt:

$$\sigma_m = p_k M^{1/3} v_k^{1/3} \varphi_1(m),$$

oder

$$\sigma_m = \tau_k M^{-2/3} v_k^{-2/3} \varphi_2(m),$$

oder

$$\sigma_m = \tau_k^{1/3} p_k^{2/3} \varphi_3(m),$$

wo die Funktionen φ_1, φ_2, φ_3 sich von φ nur durch Zahlenfaktoren, die für alle Körper gleich sind, unterscheiden.

In der letzten Form gewinnen wir also wieder die früher aufgestellte Beziehung für das Verhältnis der Kapillaritätskonstante bei Körpern in übereinstimmenden Zuständen zurück. Die Gleichung in der zweiten Form kann, weil das Verhältnis der kritischen Volumina auch durch die Volumina in übereinstimmenden Zuständen gegeben wird, auch geschrieben werden:

$$\sigma_{mM} = \sigma_m v_k^{2/3} M^{2/3} = \tau_k \varphi_4(m),$$

wo φ_4 eine neue Funktion von m ist, und lässt sich dann mit Hilfe des von Ostwald eingeführten Begriffs der Kapillarenergie pro Molekül der Oberflächenschicht, $\sigma_M = \sigma \sqrt[3]{v^2 M^2}$, auch so aussprechen:

Die Kapillarenergie pro Molekül der Oberflächenschicht in übereinstimmenden Zuständen σ_{mM} ist also für alle Körper, welche dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen, dieselbe Funktion der

reduzierten Temperatur m, und steht für diese Körper im Verhältnis der kritischen Temperaturen.

Aus dieser Beziehung findet man, indem man differenziert:

$$\frac{d\sigma_{mM}}{dm} = \tau_k \varphi_4'(m), \text{ und } \frac{d\sigma_{mM}}{dt} = \varphi_4'(m).$$

Bei übereinstimmenden Zuständen würde also für alle Körper, welche dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen, die Zunahme von σ_{mM} mit der gewöhnlichen Temperatur denselben Wert haben. Dasselbe würde der Fall sein für jede Kombination von σ_{mM} mit irgend einer Grösse, welche Funktion der reduzierten Temperatur ist und also durch $\chi(m)$ vorgestellt werden kann, denn alsdann wäre $\sigma_{mM}\chi(m) = \tau_k \varphi_4(m)\chi(m) = \tau_k \chi_1(m)$, wo χ_1 eine neue Funktion der reduzierten Temperatur ist, und die Zunahme von $\sigma_{mM}\chi(m)$ mit der gewöhnlichen Temperatur ergiebt sich demgemäss für alle Körper gleich.

Die Formel $\frac{d\sigma_{mM}}{dt} = \varphi_4'(m)$ ist von Eötvös (Wied. Ann. 27) aufgestellt worden. Die Betrachtungen, welche ihn dazu führten, stimmen ganz mit denjenigen, durch welche das wesentliche dieser Beziehung schon früher von mir (l. c.) und auch unabhängig von mir von Kamerlingh Onnes (Verhandl. der Kön. Akad. d. Wiss. zu Amsterdam, XXI, 1881) aus seinem Satze abgeleitet wurde, dass übereinstimmende Zustände mechanisch ähnliche Bewegungszustände sind, deren Verhältniszahlen der Masse, Länge und Zeit durch das Molekulargewicht M und die kritischen Grössen $\sqrt[3]{v_k M}$ und $M^{5/6} v_k^{1/3} \tau_k^{-1/2}$ bestimmt wurden. Es ist aber von Eötvös für viele Körper und Temperaturen die wichtige Beziehung: $\varphi_4'(m) =$ einer Konstanten nahezu, gefunden, und indem er dies erweiterte, hat er die Formel

$$[\text{mgrgew., mm}] \quad \sigma_M = 0{\cdot}227\ (\tau_0 - \tau),$$

oder

$$[\text{Ergs pro cm}^2] \quad \sigma_M = 2{\cdot}23\ (\tau_0 - \tau) = k\,(\tau_0 - \tau)$$

aufgestellt, wo τ_0 mit der kritischen Temperatur zusammenfällt oder wenigstens nicht weit davon entfernt ist. Die Abweichungen von diesem halb empirischen Gesetz bei Alkohol, Wasser und Essigsäure, welche einen kleineren Koëffizienten k fordern, schrieb Eötvös der Bildung von zusammengesetzten Molekülen zu.

Ramsay und Shields finden in der Eötvösschen Nährungsformel $\tau_0 = \tau_k - 6^0$ ungefähr, und haben den Wert von k für eine grosse Anzahl von Körpern bestimmt. Die gute Übereinstimmung der k ist eine schöne Bestätigung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände.

Die Art, in welcher die genannten Autoren aus der Abweichung von k von dem normalen Wert den Grad der vorhin erwähnten Association bestimmen, ist aber nicht stichhaltig. Man kann nämlich zu diesem Zweck die Gleichung $\frac{d\sigma_M}{d\tau} = -k$ aussprechen wie folgt: jedes Molekül der Oberfläche verliert bei steigender Temperatur gleichviel Kapillarenergie bei derselben Temperaturerhöhung. Wenn wir jetzt annehmen, dass dies der Fall bleibt, auch wenn zu den bis jetzt betrachteten Molekülen noch ungleichartige hinzutreten, und also eigentlich eine Mischung entsteht; dass weiter Agregate von denjenigen Molekülen, welche bei der Bestimmung der theoretischen Dampfdichte in Betracht kommen, in der Flüssigkeit die Rolle eines einzelnen Moleküls spielen, und zwar dass x Dampfmoleküle mit einem Flüssigkeitsmolekül äquivalent sind, so folgt daraus, dass man auch annehmen muss, dass die Kapillarenergie pro Flüssigkeitsmolekül in der Oberfläche $\sigma(Mv)^{2/3}x^{2/3}$ ist, und weil jedes Molekül gleichviel verliert, also:

$$\frac{d}{dt}\left[\sigma(Mv)^{2/3}x^{2/3}\right] = k,$$

folglich:

$$\sigma_M x^{2/3} - \sigma'_M x'^{2/3} = -k(\tau' - \tau).$$

Es wird diese Formel erst gleichbedeutend mit der Ramsay und Shieldsschen, wenn $\frac{dx}{dt} = 0$ und also der Prozess der Association bei weiter erniedrigter Temperatur nicht weiter fortgesetzt wird.

Wenden wir diese Formel an, indem wir uns auf Temperaturen, für welche m höchstens bis 0·95 steigt, beschränken; beziehen wir x' auf $m = 0{\cdot}95$, und berücksichtigen wir, dass aus dem Verlauf der Kapillarspannung von der kritischen Temperatur bis zu dieser Temperatur herab sich kaum Andeutung von vermehrter Association herleiten lässt, so dass also $x' = 1$ gesetzt werden darf, so kommt:

$$\sigma_M x^{2/3} = -k(\tau' - \tau) + \sigma'_M,$$

oder

$$x^{2/3} = \frac{k(\tau' - \tau) + \sigma'_M}{\sigma_M}.$$

Mit dem Ramsay und Shieldsschen Wert von k finden wir aus ihren Beobachtungen:

Methylalkohol	20°	$x = 2{\cdot}1$	— 89·8°	$x = 2{\cdot}6$ [1]
Äthylalkohol	20°	$x = 1{\cdot}61$	— 89·8°	$x = 2{\cdot}0$
Essigsäure	130°	$x = 1{\cdot}75$	20°	$x = 2{\cdot}1$.

[1] Die Beobachtungen von Eötvös über Essigsäure
k (mm-mgr-sec) (von 21° bis 107°) = 0·132
(von 107° bis 160°) = 0·132
stimmen nicht ganz mit den von Ramsay und Shields gegebenen Zahlen.

Will man die Formel auf Wasser anwenden, so hat man, da σ' unbekannt ist, von $365^0 - 6^0$ mit k linear herabzurechnen, man findet alsdann: Wasser 0^0 $x = 1{\cdot}9$.

Es ergiebt sich in dieser Weise also in allen Fällen ein viel geringerer Grad der Association, als von Ramsay und Shields angenommen wird. Die von Ramsay und Shields hervorgehobene Übereinstimmung der aus dieser Hypothese über die Oberflächenenergie pro Molekül abgeleiteten Zahl x mit der aus den Beckmannschen Beobachtungen abgeleiteten Zahl x wird dadurch hinfällig.

Ohne darauf einzugehen, wie überhaupt die Zahl x zu bestimmen wäre, dürfte demgemäss das Zusammenfallen der in der von Ramsay und Shields angegebenen Weise abgeleiteten Zahl x mit der Beckmannschen nicht anders als eine jener vielen empirischen Regelmässigkeiten betrachtet werden, welche ihrer Erklärung durch eine umfassende Molekulartheorie harren.

Auch ist nicht zu übersehen, dass in molekulartheoretischer Hinsicht eine physikalische Association stattfinden kann, welche Abweichungen der k vom normalen Werte hervorbringen würde, ohne dass es deshalb angewiesen wäre von einer Art Vereinigung der Dampfmoleküle zu Flüssigkeitsmolekülen zu sprechen. Man hat sich dazu nur zu denken, dass bei dem Stosse zwei oder mehr, vielleicht viel mehr, Moleküle einander während einer gewissen Zeit umkreisen; dass die Zeit, während welcher dies der Fall ist, von Einfluss auf die kapillaren Erscheinungen ist, weil diese von der mittleren potentiellen Energie der Moleküle abhängt und dass bei verschiedenen Körpern die Zeit der Umkreisungsdauer bei absteigender Temperatur in verschiedenem Masse zunimmt.

Kehren wir jetzt noch einmal zu der Formel

$$\sigma_{mM} = \tau_k \varphi_4(m)$$

zurück. Nach dieser Formel ist bei übereinstimmenden Temperaturen die Kapillarenergie (Oberflächenarbeit) für Oberflächen, welche die nämliche Anzahl Moleküle aufweisen, ein gleicher Bruchteil der Energie der progressiven Bewegung der Moleküle.

Dieser Satz stellt sich dem folgenden an die Seite: Die Verdampfungswärme pro Molekül steht bei übereinstimmenden Temperaturen bei verschiedenen Körpern im Verhältnis der kritischen Temperaturen. Man kann letzteren Satz auch so aussprechen: Der Unterschied in potentieller Energie eines Moleküls im Dampf und in der Flüssigkeit ist bei übereinstimmenden Temperaturen ein gleicher Bruchteil der progressiven Energie. Nehmen wir also ein Molekül im Dampfzustande, im Flüssigkeitszustande, oder endlich in einer übereinstimmenden Stellung

in der Grenzschicht von Flüssigkeit und Dampf, so ist immer die verlorene potentielle Energie ein bestimmter, für alle Körper in übereinstimmenden Zuständen gleicher Teil der progressiven Energie.

Nimmt man weiter zwei Moleküle, welche sich berühren, so wird auch die verlorene potentielle Energie in diesem Falle bei zwei Körpern zu einander stehen wie die kritischen Temperaturen, also wie $\frac{a_1}{b_1} : \frac{a_2}{b_2}$. Der Satz von der mechanischen Ähnlichkeit übereinstimmender Zustände ergiebt dies wieder unmittelbar. Es sind je zwei sich berührende Moleküle gleichförmige Zustände nach dem Längenverhältnis der Radien der Moleküle, und die potentiellen Energien stehen zu einander im Verhältnis irgend zweier übereinstimmender Energiegrössen, also auch der kritischen Temperaturen, welche bei den beiden Körpern übereinstimmende progressive Energien messen. Man hat also in der kritischen Temperatur eines Körpers ein direktes Mass für die verlorene Energie zweier sich berührenden Moleküle dieses Körpers.

Die Vergleichung der Formel mit den Beobachtungen wird in Zusatz 3 bei der Fussnote am Ende dieses Paragraphen behandelt.

Zusatz 3. (Seite 696.)

Die hier angeführten Versuche von E. C. de Vries umfassen für Äthyloxyd das Temperaturintervall von $m = 0{\cdot}9772$ bis $m = 0{\cdot}366$ (siedendes Äthylen). Wenn Eötvös dagegen bei seinen bis $m = 0{\cdot}85$ ansteigenden Beobachtungen $\sigma_M = (\tau_k - \tau)k$ findet (vergl. Zusatz 2), so ist eine Bemerkung von de Vries hervorzuheben, nach welcher die Zahlen von Eötvös, falls es erlaubt wäre an diesen noch eine in dessen Arbeit nicht genannte Korrektion für den Dampf anzubringen, sich den seinigen nähern würden. Indem man von der kleinen vorher erwähnten Änderung mit m absieht, die ausser ganz in der Nähe der kritischen Temperatur sehr gering ist, kann man in der Gleichung

$$\sigma = A(1 - m)^B$$

B als konstant ansetzen.

Wenn wir dann weiter mit diesem der Theorie nachgebildeten empirischen Gesetz, das Gesetz der übereinstimmenden Zustände (s. Zusatz 2, S. 712) in einer Formel zusammennehmen, so können wir

$$\sigma_m = A(1 - m)^B = A_0 \tau_k v_k^{-2/3} M^{-2/3} (1 - m)^B$$

oder auch

$$\sigma_m = A_1 \tau_k^{1/3} p_k^{2/3} (1 - m)^B$$

schreiben, wo B, A_0 und A_1 für alle Körper, welche dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen, dieselben Zahlen sind.

Nun ist ein sehr umfangreiches Beobachtungsmaterial neuerdings von **Ramsay** und **Shields** herbeigeschafft und in dieser Zeitschr. **12**, S. 433 publiziert. Dieses bestätigt die Schlussfolgerung aus den de Vriesschen Beobachtungen in willkommenster Weise für die Körper bei denen keine Association auftritt. Es ist nämlich für

	Brgs log A	B
Äthyloxyd	1·761	1·270
Benzol	1·839	1·230
Essigsaures Äthyl	1·810	1·230
Chlorbenzol	1·827	1·2141
Tetrachlorkohlenstoff	1·811	1·2278.

Die Übereinstimmung von Rechnung und Beobachtung geht aus der folgenden Tabelle hervor:

Äthyloxyd.

	beob.	ber.
20°	16·49	16·49
40	14·05	14·13
50	12·94	12·98
60	11·80	11·85
70	10·72	10·74
80	9·67	9·66
90	8·63	8·60
100	7·63	7·57
110	6·63	6·57
120	5·65	5·59
130	4·69	4·66
140	3·77	3·76
150	2·98	2·91
160	2·08	2·10
170	1·33	1·36
180	0·64	0·70
185	0·38	0·41
188		
190	0·16	0·16
191		
193	0·04	0·04
194·5	0·00	0·00

Benzol.

	beob.	ber.
80°	20·28	20·39
85	—	—
90	19·16	19·20
100	18·02	18·01
110	16·86	16·85
120	15·71	15·69
130	14·57	14·56
140	13·45	13·43
150	12·36	12·33
160	11·29	11·24
170	10·20	10·18
180	9·15	9·13
190	8·16	8·11
200	7·17	7·11
210	6·20	6·13
220	5·25	5·19
230	4·32	4·27
240	3·41	3·39
250	2·56	2·55
260	1·75	1·76
270	0·99	1·04
275	0·64	0·70
280	0·29	0·40
288·5	0·00	0·00

Essigsaures Äthyl.

	beob.	ber.
20°	23·60	23·56
80	16·32	16·28
90	15.14	15·11

Chlorbenzol.

	beob.	ber.
150°	17·67	17·59
160	16·62	16·57
170	15·67	15·57

	beob.	ber.		beob.	ber.
100°	13·98	13·97	180°	14·66	14·58
110	12·84	12·84	190	13·69	13·61
120	11.75	11·73	200	12·72	12·64
130	10·66	10·64	210	11·75	11·69
140	9·57	9·57	220	10·81	10·75
150	8·52	8·52	230	9·88	9·82
160	7·48	7·49	240	8·94	8·91
170	6·47	6·49	250	8·04	8·02
180	5·51	5·52	260	7·14	7·14
190	4·54	4·58	270	6·27	6·29
200	3·64	3·68	280	5·40	5·45
210	2·80	2·81	290	4·54	4·63
220	1·96	1·99	300	3·79	3·84
230	1·18	1·23	310	3·05	3·08
240	0·49	0·56	320	2·35	2·35
245	0·21	0·26	333	1·47	1·46
251	0·00	0·00			

Tetrachlorkohlenstoff.

	beob.	ber.		beob.	ber.
20°	25·68	25·80	180°	8·26	8·16
80	18·71	18·77	190	7·28	7·20
90	17·60	17·64	200	6·34	6·26
100	16·48	16·53	210	5·40	5·35
110	15·41	15·43	220	4·47	4·46
120	14·32	14·34	230	3·56	3·61
130	13·27	13·27	240	2·74	2·79
140	12·22	12·21	250	1·93	2·02
150	11·21	11·17	260	1·20	1·30
160	10·22	10·15	270	0·59	0·64
170	9·24	9·14	283	0·00	0·00

Die Abweichungen bei dieser Vergleichung bleiben schon innerhalb der Beobachtungsfehler. Denn in den Ramsay und Shieldsschen Zahlen ist eine Korrektion enthalten, die ziemlich unsicher ist, und mit der Temperatur vielleicht anders verläuft, als von Ramsay und Shields angenommen wird. Diese in einzelnen Fällen bis 6 % oder sogar bis 9 % ansteigende Korrektion bezieht sich darauf, dass die Versuchskapillare in einer Röhre eingeschlossen ist, in welcher die kapillare Oberfläche im niedrigsten Punkt eine nicht bei allen Temperaturen gleiche Krümmung besitzt. Weiter ist auch die Anwendung der einfachen Formel, welche für Röhren von unendlich kleinem Durchschnitt gilt, nicht mehr zulässig, wenn die Steighöhe nur wenige Male grösser als der Radius ist.

Dass wirklich B bei sehr kleinem $1 - m$ sich 1·5 nähert, geht aus vielen Beobachtungen Ramsays und Shields' hervor. Wenn einerseits als Mittel aus den Beobachtungen bei den höchsten Temperaturen $B = 1·37$

bei $\tau_k - \tau = 6^0.9$ folgen würde, so darf andererseits doch nicht übersehen werden, dass in einigen Fällen B bis fast nahe an der kritischen Temperatur konstant bleibt. Ob wirklich der Grenzwert von B 1·5 ist, kann durch diese Beobachtungen nicht entschieden werden.

Bei ameisensaurem Methyl und den Körpern mit sogenannter Association tritt bei wachsendem $1 - m$ eine bedeutende Änderung von B auf. Man findet bei der reduzierten Temperatur:

	$m = 0·925$	$m = 0·85$	$m = 0·75$	$m = 0·65$
Ameisensaures Methyl	1·294	1·264	1·223	1·214
Methylalkohol	1·197	1·086	0·939	0·977
Äthylalkohol	1·241	1·129	1·005	0·916
Essigsäure	1·291	1·205	1·078	0·876

Über die Art, in welcher diese Änderung von B mit m zu deuten ist, vergl. Zusatz 2.

Es bleibt nun noch zu erörtern, inwiefern auch durch die Grösse A_1 dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände genügt wird. Wir finden mit den kritischen Grössen nach Young

	Brgs log A	Br. log $\sqrt[3]{T_k p_k^2}$	A_1
Chlorbenzol	1·827	1·954	0·75
Benzol	1·839	1·957	0·76
Tetrachlorkohlenstoff	1·811	1·938	0·75
Äthyloxyd	1·761	1·845	0·82
Methylalkohol	1·94	2·088	0·71
Äthylalkohol	1·94	2·024	0·83
Essigsäure	1·83	2·016	0·65

Um bei den letzten drei Körpern die Vergleichung anstellen zu können, welche durch die Veränderlichkeit des Exponenten B etwas willkürlich wird, habe ich jedesmal zur Bestimmung von A, σ etwas unter der kritischen Temperatur, und wo B möglichst nahe 1·23 kommt, benutzt. Die Übereinstimmung der von Ramsay und Shields bestimmten Grössen k ist viel schöner. Dass die Werte von k so gut übereinstimmen ist aber, wie aus Zusatz 2, S. 713 hervorgeht, an und für sich ein Beweis für das Gesetz der übereinstimmenden Zustände oder der mechanischen Ähnlichkeit derselben.

Es ist noch zu bemerken, dass nach dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände sich für A_0 und A_1 zwar bei allen Körpern dieselben Werte aufweisen werden, dass dies aber nicht für A der Fall zu sein braucht.

Zusatz 4. (Seite 702.)

Wenn dieses Verhältnis zwischen den Koëffizienten angenommen wird, so ist $c_2 = 2a\lambda^2$, und wenn wir dieses substituieren in der Gleichung

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{c p_k}{v_k^2}}\,\varphi(m) \text{ (siehe S. 711)},$$

so wird diese

$$\sigma_m = \lambda\frac{\sqrt{2 p_k a}}{v_k}\,\varphi(m),$$

oder auch

$$\sigma_m = \lambda\sqrt{2}\cdot\frac{a}{v_k^2}\cdot\frac{(n_2 - n_1)^3}{12},$$

und mit

$$\beta = 2\sqrt{2} \text{ (siehe S. 695)},$$

$$\sigma_m = \lambda\sqrt{2}\,\frac{a}{v_k^2}\cdot\frac{32}{3}\sqrt{2}\cdot(1-m)^{3/2} = 24\lambda R\,\frac{\tau_k}{273}\,\frac{(1-m)^{3/2}}{v_k},$$

und für Äthyloxyd ist also der numerische Wert

$$\lambda = 1.74\cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Aus der Vergleichung der letzten Formel mit der Gleichung $\sigma_m = \tau_k v_k^{-2/3} M^{-2/3}\varphi_2(m)$ (S. 712) geht weiter hervor, dass bei zwei Körpern 1 und 2 zu setzen ist: $\lambda_1 : \lambda_2 = M_1^{1/3} v_{k_1}^{1/3} : M_2^{1/3} v_{k_2}^{1/3}$.

Es würde die Grösse λ also zu gleicher Zeit für das Gesetz der Anziehung und für die relativen Radien der Moleküle eine bestimmende Grösse sein. Der oben abgeleitete numerische Wert weist darauf hin, dass diese Grösse λ zugleich auch die absolute Dimension der Moleküle, jedenfalls der Grössenordnung nach, angiebt. Denn man findet aus der Theorie der Reibung, mit Berücksichtigung der Zustandsgleichung, einen Durchmesser von derselben Ordnung.

Nach dem vorhin (S. 713) erwähnten Satz, dass übereinstimmenden Zuständen mechanisch ähnliche Bewegungssysteme entsprechen, folgt auch unmittelbar, dass, wenn in dem Kraftgesetz eine lineare Grösse auftritt, diese dem Radius des Moleküls proportional sein muss.

Zusatz 5. (Seite 706.)

Es möge hier die Behandlung einiger Probleme nach diesem Gesetze mitgeteilt werden.

I. Potential einer homogenen Kugel auf einen äusseren Punkt.

Das Potential eines mit gleichmässiger Dichtigkeit ϱ angefüllten Volumelements dk setze ich, abgesehen von einer Konstante, in der Entfernung u:

$$- f \frac{e^{-\frac{u}{\lambda}}}{u} \varrho dk,$$

also die potentielle Energie zweier Massenelemente:

$$- f \frac{e^{-\frac{u}{\lambda}}}{u} \varrho dk \varrho' dk'.$$

Der Mittelpunkt der Kugel sei O, der Radius R, der Abstand OA des Mittelpunktes bis zum Punkte A, in dem wir das Potential suchen, t; weiter werde aus der Kugel mit Polarkoordinaten r und θ (von denen θ von OA aus gerechnet wird), in der Entfernung r vom Mittelpunkt ein ringförmiger Raum $2\pi r^2 \sin\theta d\theta dr$ ausgeschnitten, dessen Volumelemente also alle denselben Abstand u von A haben.

Das Potential der Kugel in A ist dann:

$$P_A = - 2\pi f \varrho \int_0^R \int_0^\pi r^2 dr \sin\theta d\theta \frac{e^{-\frac{u}{\lambda}}}{u},$$

wo $$u^2 = t^2 + r^2 - 2rt\cos\theta,$$

und also $$u du = tr \sin\theta d\theta.$$

Daher

$$P_A = - 2\pi f \varrho \int_0^R \frac{rdr}{t} \int_{t-r}^{t+r} e^{-\frac{u}{\lambda}} du,$$

oder

$$P_A = 2\pi f \varrho \frac{\lambda}{t} \int_0^R rdr \left\{ e^{-\frac{u}{\lambda}} \right\}_{t-r}^{t+r},$$

oder

$$P_A = - 2\pi f \frac{\varrho \lambda e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t} \int_0^R rdr \left\{ e^{\frac{r}{\lambda}} - e^{-\frac{r}{\lambda}} \right\},$$

also:

$$P_A = - 2\pi f \frac{\varrho \lambda^2 e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t} \left\{ (R-\lambda) e^{\frac{R}{\lambda}} + (R+\lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\}.$$

Wenn der Radius der Kugel gross ist gegen λ, so wird dies bei Einführung des kürzesten Abstandes des Punktes A von der Kugel, $t - R = u'$, zu

$$P_A = - 2\pi f \varrho \lambda^2 \frac{R-\lambda}{R+u'} e^{-\frac{u'}{\lambda}}.$$

II. Potential einer von einer Ebene begrenzten Masse von gleichmässiger Dichte auf einen äusseren Punkt.

Um dieses Potential zu finden, setzen wir $R = \infty$. Das Potential ist also in der Entfernung u' von der Ebene:

$$P_A = -2\pi f \varrho \lambda^2 e^{-\frac{u'}{\lambda}}.$$

III. Potential einer homogenen Kugelschicht mit den Radien R_1 und R_2 auf einen inneren Punkt.

Liegt A innerhalb der Kugelschicht, so ist wie bei Problem I:

$$P_A' = -2\pi f \varrho \int_{R_1}^{R_2}\int_0^{\pi} r^2 \sin\theta \, d\theta \, dr \frac{e^{-\frac{u}{\lambda}}}{u},$$

und

$$t r \sin\theta \, d\theta = u \, du.$$

Jetzt aber sind die Grenzen für u, $r - t$ und $r + t$, also wenn wir für einen inneren Punkt das Potential mit P_A' angeben:

$$P_A' = 2\pi f \varrho \lambda \int_{R_1}^{R_2} \frac{r\,dr}{t} \left\{ e^{-\frac{u}{\lambda}} \right\}_{r-t}^{r+t} = 2\pi f \varrho \lambda \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}} - e^{\frac{t}{\lambda}}}{t} \int_{R_1}^{R_2} r\,dr \,.\, e^{-\frac{r}{\lambda}} =$$

$$= -2\pi f \varrho \lambda^2 \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}} - e^{\frac{t}{\lambda}}}{t} \left\{ (R_2 + \lambda) e^{-\frac{R_2}{\lambda}} - (R_1 + \lambda) e^{-\frac{R_1}{\lambda}} \right\}.$$

IV. Potential einer homogenen Kugel auf einen Punkt in seiner Masse.

Der Abstand des Punktes A vom Mittelpunkt der Kugel, dessen Radius $= R$, sei t. Wir haben jetzt Problem I und III zu kombinieren, und zwar wird $P_i = P_A + P_A'$, wenn wir mit P_i das gesuchte Potential, mit P_A das Potential der Kugel mit dem Radius t und mit P_A' das Potential der Kugelschale mit den Radien t und R angeben:

$$P_A = -2\pi f \varrho \lambda^2 \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t} \left\{ (t - \lambda) e^{\frac{t}{\lambda}} + (t + \lambda) e^{-\frac{t}{\lambda}} \right\}$$

$$P_A' = -2\pi f \varrho \lambda^2 \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}} - e^{\frac{t}{\lambda}}}{t} \left\{ (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} - (t + \lambda) e^{-\frac{t}{\lambda}} \right\}$$

$$P_i = -2\pi f \varrho \lambda^2 \left\{ \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}} - e^{\frac{t}{\lambda}}}{t} (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} + 2 \right\}.$$

Sowohl P_A wie P_i ist stetig, und da für $R = t$ auch

$$P_A = P_i = -2\pi f \varrho \lambda^2 \frac{e^{-\frac{R}{\lambda}}}{R} \left\{ (R - \lambda) e^{\frac{R}{\lambda}} + (R + \lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\}$$

wird, so ist das Potential einer homogenen Kugel überall stetig. Weiter

ist $$\frac{dP_A}{dt} = 2\pi f\varrho\lambda^2\left(\frac{e^{-\frac{t}{\lambda}}}{\lambda t} + \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t^2}\right)\left\{(R-\lambda)e^{\frac{R}{\lambda}} + (R+\lambda)e^{-\frac{R}{\lambda}}\right\},$$

also $$\left(\frac{dP_A}{dt}\right)_{t=R} = 2\pi f\varrho\frac{\lambda}{R^2}(R+\lambda)\left\{(R-\lambda) + (R+\lambda)e^{-\frac{2R}{\lambda}}\right\};$$

und $$\frac{dP_i}{dt} = -2\pi f\varrho\lambda^2\left\{\frac{e^{\frac{t}{\lambda}} - e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t^2} - \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}} + e^{\frac{t}{\lambda}}}{\lambda t}\right\}(R+\lambda)e^{-\frac{R}{\lambda}},$$

also $$\left(\frac{dP_i}{dt}\right)_{t=R} = 2\pi f\varrho\frac{\lambda}{R^2}(R+\lambda)\left\{(R-\lambda) + (R+\lambda)e^{-\frac{2R}{\lambda}}\right\};$$

deshalb $$\frac{dP_A}{dt} = \frac{dP_i}{dt}\,(t = R),$$

so dass also auch die anziehende Kraft einer homogenen Kugel überall stetig verläuft.

V. Anziehung, welche auf eine sich in der Flüssigkeit befindende und bis an die Oberfläche reichende Flüssigkeitssäule senkrecht auf der Oberfläche von der homogenen Flüssigkeit ausgeübt wird.

Nehmen wir wieder eine Kugel mit dem Radius R und der Dichte ϱ, betrachten wir einen unendlich kleinen Teil seiner Oberfläche dO, und hierauf eine dünne in der Flüssigkeit liegende Flüssigkeitssäule, welche bis zum Abstande t_0 vom Mittelpunkte reicht. Wir wollen R sehr gross setzen gegen $R - t_0$, obgleich $R - t_0$ gross gegen λ sein kann, so dass wir die überall nach dem Mittelpunkt gerichteten Kräfte als parallel betrachten dürfen. Für eine kleine Schicht von der Höhe dt in dieser Säule ist die anziehende Kraft pro Einheit des Querschnittes $\varrho\frac{dP_i}{dt}dt$, (vergleiche Zusatz 1), und für die ganze Säule also die Gesamtkraft K pro Einheit des Querschnittes: $\varrho\int_{t_0}^{R} dP_i = \varrho P_{iR} - \varrho P_{it_0}$, also:

$$K = 2\pi f\varrho^2\lambda^2\left\{\frac{e^{-\frac{t_0}{\lambda}} - e^{\frac{t_0}{\lambda}}}{t_0}(R+\lambda)e^{-\frac{R}{\lambda}} - \frac{e^{-\frac{R}{\lambda}} - e^{\frac{R}{\lambda}}}{R}(R+\lambda)e^{-\frac{R}{\lambda}}\right\},$$

oder $$K = 2\pi f\varrho^2\lambda^2\left\{\frac{R+\lambda}{R}\left(1 - e^{-\frac{2R}{\lambda}}\right) + \frac{R+\lambda}{t_0}\left(e^{-\frac{t_0+R}{\lambda}} + e^{\frac{t_0-R}{\lambda}}\right)\right\}.$$

Wenn $\frac{R-t_0}{\lambda}$ nicht allzu klein wird, ist

$$K = -2\pi f \lambda^2 . \varrho^2 \left\{ -\frac{R+\lambda}{R}\left(1 - e^{-\frac{2R}{\lambda}}\right) + \frac{R+\lambda}{R-u''}\left(e^{-\frac{u''}{\lambda}} - e^{-\frac{2R-u''}{\lambda}}\right) \right\}$$

mit $R - t_0 = u''$, und weil $2R - u'' > R$:

$$K = 2\pi f \lambda^2 . \varrho^2 \left(1 + \frac{\lambda}{R}\right),$$

oder

$$K = a\varrho^2 \left(1 + \frac{\lambda}{R}\right),$$

wenn

$$a = 2\pi f \lambda^2;$$

und wenn die Oberfläche eine Ebene ist, wird die Laplacesche Grösse K, die Kraft, mit der die Oberflächenschicht pro Einheit der Oberfläche nach innen gezogen wird, also gefunden als

$$K = a\varrho^2.$$

Von dieser Form bin ich in meiner „Continuität u. s. w.“ ausgegangen.

Von Rayleigh (Ph. Mag. 5 Ser. **30**, p. 285, 1890) ist schon das Kraftgesetz $e^{-f\beta}$, welches wir auch schreiben können $e^{-\frac{u}{\lambda}}$, als Beispiel für mögliche Formen desselben benutzt worden; Rayleigh hat daselbst auch angegeben, wie diesem Gesetz eine mathematisch unendliche, praktisch aber endliche Wirkungssphäre entspricht, und dass das Kraftgesetz $\frac{1}{u^n}$ bei vielen Betrachtungen weniger einfach ist.

VI. Potentielle Energie zweier homogenen Kugeln.

Wir fanden in Problem I:

$$P_A = -2\pi f \varrho \lambda^2 \left\{ (R-\lambda) e^{\frac{R}{\lambda}} + (R+\lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\} \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t}$$

für das Potential der Kugel mit dem Radius R. Indem wir jetzt in der Entfernung t vom Mittelpunkt der Kugel den Punkt A in der zweiten Kugel und zwar in einem ringförmigen Raum $2\pi r'^2 \sin\theta' d\theta' dr'$ nehmen, wo r' und θ' für die zweite Kugel dieselbe Bedeutung haben wie r und θ für die erste, so kommt, wenn der Radius der zweiten Kugel R' und die Dichte ϱ' ist:

$$E = -4\pi^2 f \varrho \varrho' \lambda^2 \left\{ (R-\lambda) e^{\frac{R}{\lambda}} + (R+\lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\} \int_0^{R'} \int_0^{\pi} r'^2 \sin\theta' d\theta' dr' \frac{e^{-\frac{t}{\lambda}}}{t}.$$

Wir wollen jetzt die Distanz der Kugeln Δ nennen, also tritt t an Stelle des früheren u, Δ an Stelle des früheren t, und es wird:

$$E = -4\pi^2 f \varrho \varrho' \lambda^4 \left\{ (R-\lambda) e^{\frac{R}{\lambda}} + (R+\lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\} \left\{ (R'-\lambda) e^{\frac{R'}{\lambda}} + (R'+\lambda) e^{-\frac{R'}{\lambda}} \right\} \frac{e^{-\frac{\Delta}{\lambda}}}{\Delta},$$

und für zwei gleiche Kugeln:

$$E = -4\pi^2 f \varrho^2 \lambda^4 \left\{ (R-\lambda) e^{\frac{R}{\lambda}} + (R+\lambda) e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\}^2 \frac{e^{-\frac{\Delta}{\lambda}}}{\Delta};$$

oder auch:
$$E = -f' \left(\frac{4}{3}\pi R^3 \varrho\right)\left(\frac{4}{3}\pi R'^3 \varrho'\right) \frac{e^{-\frac{\Delta}{\lambda}}}{\Delta},$$

und für zwei gleiche Kugeln:

$$E = -f' \left(\frac{4}{3}\pi R^3 \varrho\right)^2 \frac{e^{-\frac{\Delta}{\lambda}}}{\Delta},$$

wo f' sich von f nur um einen konstanten Faktor, abhängig von den Dimensionen der Kugeln und von der Konstante des Kraftgesetzes unterscheidet, welcher Faktor im Falle zweier gleichen Kugeln

$$\frac{9\lambda^4}{4R^4} \left\{ \frac{R-\lambda}{R} e^{\frac{R}{\lambda}} + \frac{R+\lambda}{R} e^{-\frac{R}{\lambda}} \right\}^2$$

ist. Abgesehen von dieser Änderung der Konstante f wird die potentielle Energie zweier kugelförmigen Massen in derselben Weise durch die Lage ihrer Mittelpunkte bestimmt, als ob die Massen ganz in dem Mittelpunkt konzentriert wären.

Es ergiebt sich also ein merkwürdiges Analogon zu dem Newtonschen Wirkungsgesetz zwischen zwei homogenen Kugeln.

Über den wahrscheinlichsten Wert der aus den von Stas durchgeführten Untersuchungen sich ableitenden Atomgewichte.

Von

Julius Thomsen.

Die berühmten Untersuchungen von Stas über die Atomgewichte einiger Elemente sind mehrmals einer systematischen Berechnung unterworfen worden, aber die aus denselben folgenden Atomgewichte bieten nicht unwesentliche Unterschiede dar. Mit besonderer Sorgfalt ist eine solche Arbeit von van der Plaats durchgeführt worden, indem derselbe die originalen Versuchsdaten für seine Berechnungen benutzt hat und dadurch mehrere Ungenauigkeiten u. s. w. in den originalen Berechnungen der Versuche berichtigt hat. Die Resultate seiner Arbeit hat van der Plaats in einer Abhandlung in Ann. Chim. Phys. VI, 7, Seite 499—532 (1886) niedergelegt, und an diese schliesst sich eine spätere Mitteilung in Compt. rend. **116,** 1363 (1893), welche eine Tabelle über die von ihm berechneten neuen Atomgewichte enthält. Diese Zahlen weichen aber nicht unbedeutend von denjenigen ab, die derselbe im Jahre 1886 publizierte, auch von den gewöhnlich angenommenen, und keine der beiden Gruppen stimmt hinlänglich mit den experimentellen Daten überein. Es schien mir deshalb angemessen eine neue systematische Berechnung durchzuführen und zwar unter Benutzung der durch van der Plaats' Revision der originalen Versuchsresultate folgenden fundamentalen Daten.

Die Grundlage sämtlicher aus den genannten Untersuchungen sich ableitenden Atomgewichte bilden bekanntlich 10 Versuchsgruppen, aus deren direkten Resultaten sich 5 voneinander völlig unabhängige Werte für das Verhältnis des Atomgewichtes des Silbers zu demjenigen des Sauerstoffs ableiten lassen. Diese 10 Versuchsgruppen haben die folgenden Resultate gegeben:

$$a = \frac{Ag_2S}{Ag_2} = 1{\cdot}148521 \qquad c = \frac{Ag_2}{Ag_2SO_4} = 0{\cdot}692033$$

$$b = \frac{AgCl}{Ag} = 1{\cdot}328448 \qquad \beta = \frac{AgCl}{AgClO_3} = 0{\cdot}749204$$

$$c = \frac{AgBr}{Ag} = 1{\cdot}740810 \qquad \gamma = \frac{AgBr}{AgBrO_3} = 0{\cdot}796500$$

$$d = \frac{AgJ}{Ag} = 2{\cdot}175352 \qquad \delta = \frac{AgJ}{AgJO_3} = 0{\cdot}830259$$

$$e = \frac{KCl}{Ag} = 0{\cdot}691190 \qquad \varepsilon = \frac{O_3}{KClO_3} = 0{\cdot}391510.$$

Aus diesen Daten folgt nun das Verhältnis $O_3 : Ag$ in bekannter Weise, nämlich

$$\frac{O_3}{Ag} = \tfrac{3}{2}\left(\frac{1}{a} - a\right) = 0{\cdot}444745$$

$$= b\left(\frac{1}{\beta} - 1\right) = 0{\cdot}444697$$

$$= c\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) = 0{\cdot}444765$$

$$= d\left(\frac{1}{\delta} - 1\right) = 0{\cdot}444736$$

$$= e \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} = 0{\cdot}444720$$

Der Mittelwert dieser 5 gegenseitig unabhängigen Grössen wird

$$\frac{O_3}{Ag} = 0{\cdot}444733 \qquad \log 0{\cdot}6480993 - 1.$$

Die Abweichung der einzelnen Werte vom Mittelwert sind, nach der Grösse derselben geordnet,

$$(-36, \ -13, \ +3, \ +12, \ +32)\ 10^{-6},$$

und liegen ganz regelmässig um denselben herum, so dass derselbe höchst wahrscheinlich den genauen Wert angiebt.

Die Grösse ε bezieht sich auf die Zersetzung des Kaliumchlorats durch konzentrierte Salzsäure. Stas bezeichnet denselben als den genauesten. Das durch Zersetzung des Kaliumchlorats in der Hitze gefundene Verhältnis zwischen Kaliumchlorat und Kaliumchlorid würde zu der Konstante 0·444838 führen, d. h. bedeutend höher als die oben gefundenen. Die Grösse δ giebt das Verhältnis zwischen dem Silberjodid und dem Silberjodat; Stas hat aber auch in zwei Versuchen das Verhältnis vom Sauerstoff zum Silberjodat bestimmt; eine Benutzung dieses Wertes würde zur Konstante 0·444697 führen, folglich gleich dem kleinsten der oben gefundenen; da aber die beiden Versuche, in welchen der Sauerstoff bestimmt wurde, stark differieren und für die Konstante resp.

0·444644 und 0·444785 geben würden, wird es wohl ratsam sein die letzten Werte ausser acht zu lassen.

Aus den oben genannten 5 doppelten Versuchsgruppen folgt dann der Wert

$$O_3 = 0{\cdot}444733\,.\,Ag,$$

und wenn O gleich 16 gesetzt wird, folgt das Atomgewicht des Silbers.

$$Ag = 107{\cdot}9299, \qquad \log 2{\cdot}0331419.$$

Dieser Wert ist identisch mit demjenigen 107·9300, welchen Stas selbst aus seinen Versuchen ableitet (vgl.: Mémoires de l'Acad. de Belgique XXXV, p. 23 und ibidem XLIII, p. 64); auch ist es derselbe Wert, zu welchem van der Plaats vorher gelangte, nämlich 107·9296 (Ann. Chim. Phys. VI, 7, p. 524). Dagegen trennt sich derselbe nicht unwesentlich vom Werte 107·9244 resp. 107·9202, den van der Plaats in Compt. rend. **116**, 1363 als Resultat seiner neuen Überlegungen mitteilt. Die Arbeiten Stas' enthalten aber ausser den besprochenen 10 Fundamentalversuchen kein Material, welches zu einer wesentlichen Änderung in dem aus denselben berechneten Werte berechtigt. Die fünf voneinander unabhängigen Bestimmungen des Atomgewichts des Silbers sind, nach ihrer Grösse geordnet,

aus $AgClO_3$	und	$AgCl$	$Ag = 107{\cdot}9387$
$KClO_3$	„	KCl	9330
$AgJO_3$	„	AgJ	9291
Ag_2SO_4	„	Ag_2S	9269
$AgBrO_4$	„	$AgBr$	9222.

Die aus van der Plaats' letzten Berechnungen abgeleiteten Werte fallen mit dem Minimum sämtlicher fünf Bestimmungen zusammen und sind deshalb zweifellos zu gering. Da aber das Atomgewicht des Silbers die Grundlage für die Berechnung der übrigen Atomgewichte bildet, wird eine Ungenauigkeit in derselben einen Einfluss auf sämtliche Atomgewichte ausüben.

Aus den besprochenen Fundamentalbestimmungen kann nun für jede der drei Halogene das Atomgewicht in dreierlei Weise abgeleitet werden; erstens aus b und β, c und γ, d und δ, welche Werte voneinander unabhängig sind, dann aus b, c und d, sowie aus β, γ und δ mit Benutzung des oben gefundenen mittleren Atomgewichts des Silbers. Die Zahlen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

	I.	II.	III.
Cl	35·4523	35·4494	35·4611
Br	79·9501	79·9556	79·9424
J	126·8546	126·8556	126·8538.

Die Zahlen der ersten Gruppe können nicht als korrespondierende Atomgewichte benutzt werden, denn sie entsprechen drei ungleich grossen Atomgewichten des Silbers. Von den beiden andern Gruppen ist die mit II bezeichnete unbedingt vorzuziehen, denn sie stützt sich nur auf b, c und d, d. h. auf die mit grosser Sorgfalt bestimmte Zusammensetzung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers, während die Zahlen der dritten Gruppe aus β, γ und δ berechnet sind, diese stützen sich demnach auf die Resultate der weit schwierigern und deshalb gewiss weniger genauen Analyse und Synthese der Chlorate, Bromate und Jodate des Silbers. Höchstwahrscheinlich sind es eben etwaige Ungenauigkeiten in diesen Werten, welche die Schwankungen in dem Atomgewichte des Silbers hervorbringen; denn während die Werte der zweiten Gruppe einfach aus den Formeln

$$Cl = (b-1)Ag, \qquad Br = (c-1)Ag, \qquad J = (d-1)Ag$$

folgen, wird die Ableitung derjenigen der dritten Gruppe

$$Cl_1 = \frac{\beta}{1-\beta} O_3 - Ag, \quad Br_1 = \frac{\gamma}{1-\gamma} O_3 - Ag, \quad J_1 = \frac{\delta}{1-\delta} O_3 - Ag.$$

Eine Ungenauigkeit der Konstanten der letzten Formeln üben aber einen weit grösseren Einfluss auf die Atomgewichte als eine ähnliche Abweichung der Konstanten der ersten Formeln. Es wird durch Differentiation z. B.

$$dCl = Ag.db = 108.db, \qquad dCl_1 = \frac{O_3.d\beta}{(1-\beta)^2} = 763\, d\beta \text{ u. s. w.}$$

Während demnach eine Ungenauigkeit der Konstanten der Gruppe II einen gleichgrossen Einfluss auf die Atomgewichte ausübt, nämlich den 108-fachen, wird der Einfluss gleicher Ungenauigkeiten in den Konstanten der Gruppe III nicht allein ungleich gross, nämlich das 763- bis 1668-fache (resp. für Chlor und Jod), aber der Einfluss etwaiger Abweichungen wird 7 bis 15 Mal so gross in der Gruppe III als in der Gruppe II. Jedoch scheint aus anderen Untersuchungen von Stas hervorzuheben, dass das in der Gruppe II enthaltene Atomgewicht für Brom mit einer Ungenauigkeit behaftet ist. Stas giebt nämlich folgende Versuchsgrössen:

$$\begin{aligned} f &= KBr &&= 1{\cdot}103460.Ag, \\ g &= NaCl &&= 0{\cdot}542046.Ag, \\ h &= NaBr &&= 0{\cdot}954379.Ag, \\ i &= NH_4Cl &&= 0{\cdot}495998.Ag, \\ k &= NH_4Br &&= 0{\cdot}908310.Ag. \end{aligned}$$

Aus diesen und den schon mitgeteilten Versuchsresultaten b, c und e folgt der Unterschied zwischen den Atomgewichten für Brom und Chlor, nämlich

$$e - b = AgBr - AgCl \quad = 0{\cdot}412362\,Ag$$
$$f - e = KBr - KCl \quad = 0{\cdot}412270\,Ag$$
$$h - g = NaBr - NaCl \quad = 0{\cdot}412333\,Ag$$
$$k - i = NH_4Br - NH_4Cl = 0{\cdot}412312\,Ag.$$

Der mittlere Wert der beiden ersten Grössen ist 0·412316, derjenige der beiden letzten 0·412322, d. h. die beiden Werte sind fast identisch. Dagegen ist ein beträchtlicher Unterschied zwischen den beiden ersten Grössen. Die Ursache dieser Erscheinung ist nicht in einer geringeren Genauigkeit der für $AgCl$ und KCl zu suchen; denn den ersten (b) hat Stas mit übereinstimmendem Resultat nach drei verschiedenen Methoden bestimmt, und der letztere (e) ist das Resultat einer späteren Untersuchung Stas', denen derselbe eine grosse Genauigkeit zustimmt. Die Ursache der Abweichungen zwischen den beiden ersten Differenzen ist folglich aus den für $AgBr:Ag$ und $KBr:Ag$, resp. e und f, von Stas gefundenen Werten zu suchen. Nun zweifelt Stas selbst, dass die Grösse $KBr:Ag$ hinlänglich genau ist, und thatsächlich bieten die zur Bestimmung dieses Wertes durchgeführten 14 Versuche ziemlich starke Unterschiede dar; auch ist wahrscheinlich eine ähnliche Ungenauigkeit zugegen, bezüglich der Grösse e. Es scheint demnach angemessen, den Unterschied der Atomgewichte für Brom und Chlor gleich dem Mittelwert obiger vier Bestimmungen zu setzen, d. h.

$$Br - Cl = 0{\cdot}412319\,Ag = 44{\cdot}5016.$$

Der Unterschied der in der Gruppe II enthaltenen Atomgewichte ist aber 44·5062; setzen wir nun den Unterschied gleich 44·5016, wird das Atomgewicht für Brom

$$35{\cdot}4494 + 44{\cdot}5016 = 79{\cdot}9510,$$

d. h. es wird 4—5 Einheiten in der dritten Dezimale kleiner als die in der Gruppe II enthaltenen Grössen. Die wahrscheinlichsten Werte der Atomgewichte für Chlor, Brom und Jod werden dann, indem $Ag = 107{\cdot}9299$,

$$Cl = 35{\cdot}4494, \qquad Br = 79{\cdot}9510, \qquad J = 128{\cdot}8556.$$

Selbstverständlich sind diese Werte nicht genau in den letzten Dezimalen; denn mit Ausnahme des Atomgewichtes des Silbers geht die Genauigkeit der aus Untersuchungen von Stas sich ableitenden Atomgewichte kaum über die zweite, in einzelnen Fällen über die dritte Dezimale hinaus; aber für die folgenden Berechnungen lasse ich vorläufig sämtliche Dezimalen stehen.

Aus den Gleichungen a und α können drei Werte für das Atomgewicht des Schwefels abgeleitet werden, nämlich

	I.	II.	III.
S	32·0588	32·0597	32·0615

Der erste Wert ist von den beiden anderen unabhängig, entspricht aber dem gleichfalls aus a und α abgeleiteten Atomgewicht des Silbers gleich 107.9269 und ist deshalb nicht anwendbar. Die beiden anderen sind aus a, bez. α, unter Benutzung des mittleren Atomgewichts des Silbers, 107·9299, abgeleitet; da die beiden Zahlen sehr nahe übereinstimmen, kann man hier den Mittelwert als gültig annehmen, und dann wird

$$S = 32{\cdot}0606.$$

Aus diesem Werte und der Relation

$$l = PbSO_4 = 1{\cdot}464276\ Pb$$

folgt dann das Atomgewicht des Bleis

$$Pb = 206{\cdot}9042.$$

Das Atomgewicht des Kaliums folgt aus b und ε, aus b und c, sowie auch aus c und f; es wird nämlich

$$K = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\,O_3 - (b-1)\,Ag = 39{\cdot}1528$$

$$K = (c - b + 1)\,Ag \qquad = 39{\cdot}1507$$

$$K = f - (c-1)\,Ag \qquad = 39{\cdot}1454\ ^{1)}.$$

Der erste Wert ist aus der Zersetzung des Kaliumchlorats abgeleitet und folglich etwas unsicher; der dritte stützt sich auf den von Stas als unsicher angesehenen Wert $KBr:Ag$; dagegen beruht der zweite auf den beiden Verhältnissen $AgCl:Ag$ und $KCl:Ag$, deren Genauigkeit schon oben besprochen ist. Es ist demnach zweckmässig, diesem Werte den Vorzug zu geben, und das Atomgewicht des Kaliums wird dann

$$K = 39{\cdot}1507.$$

Das Atomgewicht des Natriums wird in ähnlicher Weise gefunden, nämlich

$$g - (b-1)\,Ag = 23{\cdot}0536 \text{ und } h - (c-1)\,Ag = 23{\cdot}0551\ ^{1)},$$

und der Mittelwert wird

$$Na = 23{\cdot}0543.$$

Ebenso wird für Lithium, für welches nur die eine Bestimmung

$$m = LiCl = 0{\cdot}393589\ Ag$$

vorliegt,

$$m - (b-1)\,Ag = Li = 7{\cdot}0307.$$

Zur Berechnung des Atomgewichtes des Stickstoffs enthalten die Untersuchungen von Stas 5 Relationen, erstens

[1]) Berechnet mit dem $Br = 79{\cdot}951$ entsprechenden Wert von c, nämlich 1·740767.

$$n = KNO_3 = 1{\cdot}356430\,KCl$$
$$o = NaNO_3 = 1{\cdot}454526\,NaCl$$ [1]
$$p = LiNO_3 = 1{\cdot}625955\,LiCl.$$

Aus n, o und p folgt dann, wenn die oben für die Atomgewichte des Chlors und der Alkalimetalle gefundenen Werte benutzt werden,

aus KNO_3 $NO_3 = 62{\cdot}0391$,
$NaNO_3$ $= 62{\cdot}0409$,
$LiNO_3$ $= 62{\cdot}0400$.

Zweitens kann Stas' Untersuchung über das Bleinitrat benutzt werden. In 6 der 10 Versuche fand Stas, dass 1·599713 Gewichtsteile Nitrat einem Gewichtsteile Blei entsprechen, in den übrigen 4 Versuchen dagegen 1·599646. Das Nitrat war in den erstgenannten Versuchen in der Luft getrocknet bei 140—160°, in den anderen Versuchen im Vakuum bei etwa derselben Temperatur. Ich glaube, dass man hier den Mittelwert für sämtliche 10 Versuche,

$$p = PbN_2O_6 = 1{\cdot}599686\,Pb,$$

wählen muss, und dann folgt, indem Pb wie oben gleich 260·9042 gesetzt wird, aus PbN_2O_6 $NO_3 = 62{\cdot}0388$.

Schliesslich haben wir Stas' Untersuchung über das Silbernitrat. Auch für dieses erhielt Stas verschiedene Resultate, jenachdem das Nitrat vor dem Wägen geschmolzen oder nur bei dem Schmelzpunkt desselben längere Zeit getrocknet war. In den 9 Versuchen, in welchen im ganzen ca. 1800 g in Nitrat verwandelt wurden, fand Stas im ersten Falle 1·574715 Teile Nitrat, im zweiten 1·574903 Teile desselben; entsprechend einem Gewichtsteil Silber. Stas ist geneigt, das Gewicht des nur getrockneten Nitrats als am genauesten anzusehen, ich glaube aber, dass es zweckmässig ist, auch hier, wie beim Silbernitrat, den Mittelwert sämtlicher 18 Wägungen zu benutzen, und setze deshalb

$$r = AgNO_3 = 1{\cdot}574809\,Ag.$$

Man erhält dann aus $AgNO_3$ $NO_3 = 62{\cdot}0390$.

Die 5 für NO_3 abgeleiteten Spezialwerte werden dann

aus PbN_2O_6 $NO_3 = 62{\cdot}0388$,
$AgNO_3$ $= 62{\cdot}0390$,
KNO_3 $= 62{\cdot}0391$,
$LiNO_3$ $= 62{\cdot}0400$,
$NaNO_3$ $= 62{\cdot}0409$.

Aus dem Mittelwert dieser Bestimmungen, 62·0396, folgt dann

$$N = 14{\cdot}0396.$$

[1] l. c. **35**, 249; das experimentelle Resultat ohne zweifelhafte Korrektionen.

Die Resultate dieser vorliegenden Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und zwar ist ihnen das von van der Plaats (l. c.) berechnete Atomgewicht beigefügt. Die Berechnungen stützen sich in beiden Fällen fast ausschliesslich auf dieselben Grundwerte, nämlich die von van der Plaats[1]) mitgeteilten, von demselben revidierten Versuchsdaten der Stas'schen Untersuchung. Auch enthält die Tabelle die von Stas selbst berechneten Atomgewichte[2]).

O = 16	Atomgewicht, berechnet von			Unterschied
	Stas	Jul. Thomsen	van der Plaats	
Ag	107·930	107·9299	107.9244	— 0·0055
Cl	35·457	35·4494	35·4565	+ 0·0071
Br	79·952	79·9510	79·9548	+ 0·0038
J	126·850	126·8556	126·8494	— 0·0062
S	32·074	32·0606	32·0590	— 0·0016
Pb	206·934	206·9042	206·9308	+ 0·0266
K	39·142$_5$	39·1507	39·1403	— 0·0104
Na	23·045$_5$	23·0543	23·0443	— 0·0100
Li	7·022	7·0307	7·0235	— 0·0072
N	14·055	14·0396	14·0519	+ 0·0123

Von den beiden Fundamentalwerten, die Atomgewichte für Silber und Chlor, findet van der Plaats für den ersten einen kleineren, für den letzteren einen beträchtlich grösseren, als sie aus meinen Berechnungen folgen; dadurch werden aber auch fast sämtliche übrigen Atomgewichte zu klein.

Ob nun die eine oder die andere Gruppe der Atomgewichte dieser Körper den wahrscheinlichsten Wert enthält, muss zweifellos aus einer Vergleichung derjenigen Werte hervorgehen, welche einerseits in Stas' Versuchsmaterial enthalten sind und andererseits für die untersuchten Reaktionen folgen würden, wenn die Zahlen der einen oder der anderen Gruppe der berechneten Atomgewichte genau wären.

Die folgende Tabelle enthält nun das für eine solche Vergleichung nötige Material, und zwar giebt die zweite und dritte Spalte die von Stas in den hier benutzten 22 Versuchsgruppen bestimmten experimentellen Werte, während die vierte, fünfte und sechste Spalte diejenigen Werte enthält, welche aus einer Anwendung der resp. von mir, von van der Plaats oder von Stas berechneten Atomgewichte für dieselben Versuchsgruppen erreicht sein sollte. Die Bedeutung der Buchstaben der ersten Spalte ist dieselbe wie vorher.

[1]) Ann. Chim. Phys. VI, **7**, 499 ff.

[2]) Vergl. Mém. de l'Acad. d. Belg. **35**, 23 und **43**, (2), 64.

		nach Stas	Thomsen	van der Plaats	Stas
a	$AgS : Ag_2$	1·148521	+ 4·10−6	+ 4·10−6	+ 67·10−6
b	$AgCl : Ag$	1·328448	0 „	+ 83 „	+ 71 „
c	$AgBr : Ag$	1·740810	− 43 „	+ 31 „	− 34 „
d	$AgJ : Ag$	2·175352	0 „	+ 2 „	− 52 „
e	$KCl : Ag$	0·691190	0 „	+ 5 „	− 6 „
α	$Ag_2 : Ag_2SO_4$	0·692033	+ 2 „	− 6 „	− 28 „
β	$AgCl : AgClO_3$	0·749204 5	− 15 „	− 13 „	− 5 „
γ	$AgBr : AgBrO_3$	0·796500	+ 7 „	+ 6 „	+ 9 „
δ	$AgJ : AgJO_3$	0·830259	+ 1 „	− 6 „	− 2 „
ε	$O_3 : KClO_3$	0·391510	+ 4 „	+ 17 „	+ 10 „
f	$KBr : Ag$	1·103460	+ 49 „	+ 45 „	− 25 „
g	$NaCl : Ag$	0·542046	+ 7 „	+ 8 „	− 5 „
h	$NaBr : Ag$	0·954379	− 7 „	− 16 „	− 80 „
i	$NH_4Cl : Ag$	0·495998	− 4 „	0 „	+ 27 „
k	$NH_4Br : Ag$	0·908310	+ 3 „	0 „	− 27 „
l	$PbSO_4 : Pb$	1·464276	0	− 68 „	− 1 „
m	$LiCl : Ag$	0·393589	0	+ 20 „	− 10 „
n	$KNO_3 : KCl$	1·356430	+ 6 „	+ 93 „	+ 114 „
o	$NaNO_3 : NaCl$	1·454526	− 22 „	+ 46 „	+ 121 „
p	$LiNO_3 : LiCl$	1·625955	− 10 „	+ 114 „	+ 190 „
q	$PbN_2O_6 : Pb$	1·599686	+ 8 „	+ 89 „	+ 70 „
r	$AgNO_3 : Ag$	1·574809	+ 4 „	+ 148 „	+ 147 „

Die Bedeutung dieser Zahlen ist nun die folgende: Wenn man die von mir berechneten Atomgewichte zur Bestimmung des Gewichtsverhältnisses zwischen z. B. Ag_2S und Ag_2 benutzt, erhält man einen Wert, der um 4 Einheiten in der sechsten Dezimale grösser ist als das von Stas bestimmte Verhältnis 1,148521; ein gleiches Resultat geben die von van der Plaats berechneten Atomgewichte, während die von Stas berechneten Atomgewichte einen beträchtlich höheren Wert geben.

Berechnet man aber das Verhältnis $AgCl : Ag$ mit meinen Atomgewichten, findet man eine völlige Übereinstimmung mit der von Stas gefundenen Zahl, dagegen geben van der Plaats' Atomgewichte einen um 0·000083 höheren Wert, und hier liegt wohl der Hauptfehler der van der Plaatsschen Berechnungen; denn eben dieser Wert ist von Stas nach drei verschiedenen Methoden übereinstimmend gemessen; die 7 Spezialwerte liegen zwischen 1·328413 und 1·328497, während van der Plaats' Atomgewicht 1·328531 geben würde, d. h. eine Zahl, die um 0·000034 höher liegt als das Maximum der experimentellen Werte. Dieser beträchtliche Unterschied übt einen starken Einfluss auf sämtliche der von van der Plaats berechneten Atomgewichte aus.

Die 4. Spalte der Tabelle zeigt, dass nur für zwei aus meinen Atomgewichten berechnete Werte, *c* und *f*, eine grössere Abweichung stattfindet; aber Stas zweifelt selbst an der Genauigkeit des Verhältnisses $KBr : Ag$, und wahrscheinlich ist auch für das Verhältnis $AgBr : Ag$ eine ähnliche Ungenauigkeit vorhanden.

Die mittlere Abweichung der aus meinen Atomgewichten berechneten Verhältniszahlen ist für die ersten 17 Werte (mit Ausnahme von *c* und *f*) nur 3·5 Einheiten in der 6. Dezimale, während sie nach van der Plaats' Atomgewichten mehr als 4 mal so gross wird. Die letzte Gruppe, *n* bis *r*, enthält die zur Berechnung des Atomgewichts des Stickstoffs benutzten Werte, welche ihrer Natur nach weniger genau sein können; jedoch beträgt die mittlere Abweichung für die aus meinen Atomgewichten berechneten Verhältniszahlen nur eine Einheit in der 5. Dezimale, d. h. 1 auf 150000, während sie für van der Plaats' Werte mehr als 9 mal so hoch wird. Ausserdem sind die Abweichungen für die aus van der Plaats' Atomgewichten berechneten Werte in überwiegendem Grade positiv; für die ersten 15 Verhältniszahlen ist die Summe der positiven Abweichungen 221, für die negativen 109, und für die letzten 5 Verhältniszahlen sind sie alle positiv, zusammen 490. Dagegen zeigen die aus meinen Atomgewichten berechneten Verhältniszahlen für sämtliche 22 Werte zusammen nur eine Abweichung von $95 \cdot 10^{-6}$ positiv und $101 \cdot 10^{-6}$ negativ. Es scheint mir deshalb zweifellos, dass die von mir berechneten Atomgewichte in weit höherem Grade als die von van der Plaats berechneten mit den von Stas erreichten Versuchsresultaten übereinstimmen, und dass sie deshalb auch auf grössere Wahrscheinlichkeit Anspruch machen können.

Ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte zeigt, dass auch die von Stas selbst berechneten Atomgewichte nur in geringem Grade mit den numerischen Bestimmungen seiner Untersuchungen im Einklang stehen.

Benutzt man die hier von mir berechneten Werte der Atomgewichte für Chlor und Stickstoff, resp. 35·4494 und 14·0396, und das von mir (diese Zeitschr. **13**, S. 398) experimentell bestimmte Verhältnis der Molekulargewichte für Ammoniak und Chlorwasserstoff, nämlich für Vakuum berechnet,

$$u = \frac{NH_3}{HCl} = 0{\cdot}467433,$$

zur Berechnung des Atomgewichtes des Wasserstoffs nach der Formel

$$H = \frac{u . Cl - N}{3 - u},$$

erhält man

$$H = 0{\cdot}9992,$$

d. h. einen um 0·0003 höheren Wert als durch Benutzung der von Stas angegebenen Atomgewichte für Chlor und Stickstoff.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Dezember 1893.

Die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats durch Wasser und deren Minimalwert.

Von

J. J. van Laar.

I.

Einleitung.

Die neuerdings von Herrn Dr. Wijs publizierte Mitteilung über die Dissociation des Wassers[1]) brachte für die Grösse dieser Dissociation einen Zahlenwert, welcher beträchtlich niedriger ausfiel, als die von Bredig und Ostwald erhaltene Zahl. Während die aus hydrolytischen Beobachtungen von Walker und aus elektrischen Versuchen hergeleitete Zahl $\sqrt{k}$ rund $= 6 \times 10^{-7}$ gesetzt werden kann, fand Wijs die fünffach niedrigere Zahl $1{\cdot}2 \times 10^{-7}$.

In seiner soeben erschienenen Habilitationsschrift giebt er eine eingehende Betrachtung seines mathematischen und experimentellen Verfahrens, wodurch er zu obigem Zahlenwerte $1{\cdot}2 \times 10^{-7}$ gelangte.

Wie die Leser dieser Zeitschrift aus seiner citierten Mitteilung wissen, ist der Hauptgedanke seiner Methode folgender:

a) Wenn Methylacetat in wässeriger Lösung durch $K|OH$ verseift wird, sind es die OH-Ionen des Kaliumhydroxyds, welche das CH_3Ac ($Ac =$ Acetat) zersetzen und mit CH_3 den sehr stabilen Körper CH_3OH bilden. Die Molekeln der freiwerdenden Gruppe Ac bleiben als Ionen neben den K-Ionen bestehen und bilden den fast vollständig dissociierten Körper $K|Ac$:

$$CH_3Ac + H_2O + K|OH = CH_3OH + H_2O + K|Ac.$$

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird somit nur von der Konzentration des Esters und von derjenigen der OH-Ionen bedingt, d. h. von der Menge des zugefügten $K|OH$. Die Konstante dieser Geschwindigkeit, d. h. wenn beide Konzentrationen $= 1$ genommen werden, wird $= 11{\cdot}0$ gefunden (Seite 53)[2]). Man hat also:

$$p_1 = 11{\cdot}0.$$

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 514.

[2]) Die citierten Seiten sind alle die der Inaugural-Dissertation.

b) Wird eine Säure, z. B. $H|Cl$, benutzt, so sind es die H-Ionen, welche die verseifende Wirkung ausüben. Es wird der Körper HAc gebildet (durch die Gegenwart der starken Säure nur äusserst wenig dissociiert), während die Molekeln der Gruppe CH_3 sich mit den OH-Ionen des Wassers zu CH_3OH vereinigen. Die Reaktion verläuft also nach dem Schema:

$$CH_3Ac + H_2O + H|Cl = CH_3OH + HAc + H|Cl.$$

Die Menge der zugefügten Salzsäure bleibt konstant. Thatsächlich verseifen die Wasser-Ionen (durch die Gegenwart des $H|Cl$ ist die Dissociation des Wassers ebenfalls stark deprimiert) den Ester, doch die Intensität dieser Verseifung, deren Geschwindigkeit wird offenbar durch die Konzentration der H-Ionen bedingt, und ist somit nur von der Menge der zugefügten Salzsäure abhängig. Bei dieser Betrachtung wird also den gegenwärtigen Cl-Ionen keine spezifische Wirkung zugeschrieben, wiewohl eine derartige Wirkung a priori nicht ausgeschlossen werden darf. Da Wijs jedoch die Geschwindigkeitskonstante der H-Ionen nicht aus Versuchen mit HCl, sondern aus solchen mit Dichloressigsäure berechnete, ist ein möglicher Einfluss der Cl-Ionen ausgeschlossen. Er findet (Seite 55):

$$p_2 = 0{\cdot}0079.$$

Das Verhältnis beider Zahlen p_1 und p_2 ist demnach bei ihm:

$$p = \frac{p_1}{p_2} = 1392.$$

c) Nehmen wir jetzt reines Wasser, so wird die sehr langsame Verseifung des gelösten Methylacetats durch die OH- und H-Ionen des Wassers vollbracht. Die dabei gebildete Essigsäure wird sich beim Anfang der Reaktion, der geringen Konzentration des $H|Ac$ wegen, grösstenteils in seinen Ionen H und Ac spalten. Dadurch vergrössert sich die Zahl der H-Ionen, während gleichzeitig die Zahl der OH-Ionen des Wassers (zufolge der Depression der Dissociation des Wassers durch die gegenwärtige Essigsäure) stark abnehmen wird. Da nun die verseifende Wirkung eines OH-Ions fast 1400-mal grösser ist, als diejenige eines H-Ions, so geht daraus notwendig hervor, dass durch jenes rapide Verschwinden von OH-Ionen eine starke Abnahme der Verseifungsgeschwindigkeit eintreten wird. Da jedoch die Zahl der H-Ionen stetig wächst, so wird später die Geschwindigkeit wiederum allmählich zunehmen. Ein Minimalwert wird offenbar erreicht, wenn gerade 1400 H-Ionen auf 1 OH-Ion gegenwärtig sind.

Es ist das grosse Verdienst des Herrn Wijs, jene theoretisch vorausgesagte Minimalgeschwindigkeit thatsächlich experimentell nach-

gewiesen zu haben, und besonders, dass er aus der Grösse dieser Geschwindigkeit auf mathematischem Wege zu der Grösse der Dissociationskonstante des Wassers geschlossen hat. Doch findet sich in seiner verdienstvollen Arbeit eine Lücke, welche ich im folgenden auszufüllen gedenke. Diese nämlich, dass er die Lösung des Problems, die Menge des verseiften Esters in Funktion der Zeit anzugeben, nicht gegeben hat. Ist doch die Integration der Gleichung für die Verseifungsgeschwindigkeit ohne Zweifel eine Aufgabe von der grössten Wichtigkeit. Auch Wijs hat die Wichtigkeit dieser Aufgabe eingesehen, doch ist es ihm, wie er auf Seite 28 bemerkt, nach wiederholten Ansätzen nicht gelungen, den Integralwert der Differentialgleichung zu finden.

Gehen wir jetzt zur vollständigen Lösung des Problems über.

II.

Integration der Gleichung für dt und Berechnung der verschiedenen Grössen.

In der Reaktion

$$\begin{matrix} CH_3Ac + H_2O = CH_3OH + H|Ac \\ A-x \quad n-x \quad\quad x \quad\quad x \end{matrix}$$

werden wir die Zahl der gebildeten Grammmolekeln des zweiten Systems durch x bezeichnen. Da diese Grösse im ersten Teil der Reaktion verschwindend klein ist, so kann ohne Bedenken für $A-x$, A geschrieben werden ($A=$ Anfangskonzentration des Esters), und für $n-x$, n. ($n=$ die Zahl der Wassermoleküle in 1 Liter, somit 55·5). Ist weiter der momentane Dissociationsgrad des Wassers $=\delta$, und derjenige der Essigsäure $=\beta$, so sind an irgend einer Zeit vorhanden ($\mu=$ die Menge der beim Anfang der Verseifung im benutzten Wasser gegenwärtigen verunreinigenden H-Ionen):

H-Ionen	$n\delta + x\beta + \mu$
OH-Ionen	$n\delta$
Ac-Ionen	$x\beta$
HAc-Moleküle	$x(1-\beta)$,

so dass immer:

$$\underline{Ac = H - OH - \mu.}$$

Die Gleichgewichtsbedingung des Wassers ergiebt:

$$OH \,.\, H = K_4 n(1-\delta) = K_4 n = 55{\cdot}5\, K_4 = K,$$

somit

$$\underline{OH \,.\, H = K.}$$

Das Gleichgewicht der Essigsäure giebt:

$$H \,.\, Ac = K_2 x (1 - \beta),$$

während die Gleichung der Verseifungsgeschwindigkeit lautet:

$$S = \frac{dx}{dt} = A (p_1 OH + p_2 H).$$

Wir führten soeben die Grösse μ, die Anzahl der verunreinigenden H-Ionen, ein. Es ist nämlich bei den Versuchen nicht möglich, Wasser herzustellen, in welchem sich gar keine Verunreinigungen befinden. (Wijs Seite 39—42.) Besonders die zu vielen H-Ionen können den Verlauf der Reaktion, wie wir sehen werden, beträchtlich beeinflussen. Die Verseifungsgeschwindigkeiten werden alle grösser werden; das Minimum wird in viel kürzerer Zeit erreicht sein, als bei Wasser ohne verunreinigende H-Ionen; etc. Ist die Zahl dieser Ionen so gross, dass schon beim Anfang der Reaktion $H > p \,.\, OH$, so wird man sogar kein Minimum erblicken, und der Versuch ist schon von vornherein misslungen. Andere Ionen als H-Ionen erhöhen nur die Leitfähigkeit des Wassers, üben jedoch keinerlei störenden Einfluss auf die Reaktion aus. Von Ac-Ionen als Verunreinigung im Wasser wird wohl kaum die Rede sein, und was die OH-Ionen anlangt, so werden sich diese mit den gegenwärtigen H-Ionen, deren Anzahl immer die grössere sein wird, sofort zu H_2O vereinigen. In unsern folgenden Rechnungen werden wir also die verunreinigenden Ionen unterscheiden können in a) H-Ionen, b) alle anderen Ionen.

Was den Ester anlangt, so wird derselbe niemals frei von Essigsäure sein. Zu viel freie Essigsäure kann den Versuch ebenso gut misslingen lassen, als zu viel H-Ionen im benutzten Wasser. Denn es kann auch dadurch beim Anfang schon $H \geqq p \,.\, OH$ sein, und verschwindet wiederum das erwartete Minimum. Die Korrektion, welche bei geringen Mengen anhaftender Essigsäure anzubringen ist, kann durch folgende Überlegung bestimmt werden. Wir können nämlich die Gegenwart von freier Essigsäure beim Anfang der Reaktion betrachten als entstanden durch eine vorhergehende (fiktive) Verseifung durch das benutzte Wasser. Was also in unseren folgenden Rechnungen und Tabellen mit $t = 0$ bezeichnet wird, ist in den Gleichungen nicht $t = 0$, sondern $t = t_0$, wo t_0 diejenige Zeit ist, welche das benutzte (mit H-Ionen verunreinigte) Wasser brauchen würde, um die beim Anfang gegenwärtige Menge Essigsäure aus dem Ester durch Verseifung entstehen zu lassen. Alle anderen Zeiten sind somit auch mit der nämlichen Zeit t_0 zu erhöhen, um Anschluss an die Gleichungen zu erhalten. Von

der ganzen Reaktionsperiode wird durch die verunreinigende Essigsäure sozusagen ein gewisses Stück abgeschnitten, wodurch auch das Minimum geringere Zeit nach der Mischung eintreten wird, als bei von Essigsäure gänzlich befreitem Ester.

Gehen wir nach diesen Auseinandersetzungen zur weiteren Entwickelung obiger Gleichungen über.

Drücken wir dazu die Konzentrationen aller gegenwärtigen Körper der Einfachheit wegen in $\sqrt{k}$ aus, und setzen wir deshalb:

$$OH = \alpha_1\sqrt{k};\ H = \alpha_2\sqrt{k};\ x = \Theta\sqrt{k};\ \mu = m\sqrt{k};\ \frac{\sqrt{k}}{k_2} = a,$$

so haben wir zur Lösung unseres Problems folgende Gleichungen:

$$\underline{\Theta\beta = \alpha_2 - \alpha_1 - m} \tag{1}$$

$$\underline{\alpha_1\alpha_2 = 1} \tag{2}$$

$$\underline{\beta = \frac{1}{1 + a\alpha_2}} \tag{3}$$

$$\underline{\frac{d\Theta}{dt} = A(p_1\alpha_1 + p_2\alpha_2),} \tag{4}$$

in welchen Gleichungen also Θ die Menge des verseiften Esters, in $\sqrt{k}$ ausgedrückt, repräsentiert. Die dritte Gleichung geht sogleich aus $H.Ac = k_2 x(1-\beta)$, oder $\alpha_2.\Theta\beta = \frac{k_2}{\sqrt{k}}\Theta(1-\beta)$, oder $\alpha_2\beta = \frac{1}{a}(1-\beta)$ hervor.

Da $\Theta\beta = \alpha_2 - \alpha_1 - m$, so ist $\Theta = \left(\alpha_2 - \frac{1}{\alpha_2} - m\right)(1 + a\alpha_2) =$

$$= \alpha_2 - \frac{1}{\alpha_2} - m + a(\alpha_2^2 - 1 - m\alpha_2),$$

oder
$$\Theta = \alpha_2(1 - ma) - \frac{1}{\alpha_2} - m + a(\alpha_2^2 - 1),$$

so dass
$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{d\alpha_2}{dt}\left((1 - ma) + \frac{1}{\alpha_2^2} + 2a\alpha_2\right).$$

Die Gleichung $\frac{d\Theta}{dt} = A(p_1\alpha_1 + p_2\alpha_2)$ wird somit:

$$\frac{d\alpha_2}{dt}\left((1 - ma) + \frac{1}{\alpha_2^2} + 2a\alpha_2\right) = A\left(\frac{p_1}{\alpha_2} + p_2\alpha_2\right),$$

folglich:
$$A\,dt = \frac{(1 - ma) + \frac{1}{\alpha_2^2} + 2a\alpha_2}{\frac{p_1}{\alpha_2} + p_2\alpha_2}\,d\alpha_2,$$

$$A\,dt = \frac{(1-ma)\alpha_2^2+1}{\alpha_2(p_1+p_2\alpha_2^2)}\,d\alpha_2 + 2a\frac{\alpha_2^2}{p_1+p_2\alpha_2^2}\,d\alpha_2,$$

$$A\,dt = \left\{\frac{(1-ma)\alpha_2}{p_1+p_2\alpha_2^2} + \frac{1}{\alpha_2(p_1+p_2\alpha_2^2)}\right\}d\alpha_2 + \frac{2a}{p_2}\left\{1-\frac{p_1}{p_1+p_2\alpha_2^2}\right\}d\alpha_2,$$

$$A\,dt = \frac{1}{p_2}\left\{\frac{1-ma}{2}\,\frac{d(p_1+p_2\alpha_2^2)}{p_1+p_2\alpha_2^2} - \frac{p_2}{2p_1}\,\frac{d\left(\frac{p_1}{\alpha_2^2}+p_2\right)}{\frac{p_1}{\alpha_2^2}+p_2}\right\} +$$

$$+\frac{2a}{p_2}\left\{d\alpha_2 - \sqrt{\frac{p_1}{p_2}}\,\frac{d\left(\alpha_2\sqrt{\frac{p_2}{p_1}}\right)}{1+\frac{p_2}{p_1}\alpha_2^2}\right\},$$

und deshalb:

$$t_0 + t = \frac{1}{Ap_2}\left\{\frac{1-ma}{2}\log(p_1+p_2\alpha_2^2) - \frac{p_2}{2p_1}\log\frac{p_1+p_2\alpha_2^2}{\alpha_2^2} + \right.$$

$$\left. + 2a\left[\alpha_2 - \sqrt{\frac{p_1}{p_2}}\,\mathrm{Bg\,tg}\,\alpha_2\sqrt{\frac{p_2}{p_1}}\right]\right\} + C,$$

wo t_0 die oben dargelegte Bedeutung hat. Zur Bestimmung der Integrationskonstante C muss man beachten, dass bei $t_0 + t = 0$, $\Theta\beta = 0$ ist (es ist dann keine Essigsäure vorhanden). Dann ist also

$$\alpha_1\alpha_2 = 1, \text{ während } \alpha_1 = \alpha_2 - m,$$

so dass

$$\alpha_{2_0} = \frac{m+\sqrt{m^2+4}}{2} = \varphi.$$

Ist $m = 0$, so wird gehörigerweise $\varphi = 1$ (wie alsdann aus $\alpha_1\alpha_2 = 1$ und $\alpha_1 = \alpha_2$ hervorgeht), und bei grossem m nähert sich φ zu m.

Man hat nunmehr:

$$t_0 + t = \frac{1}{Ap_2}\left\{\frac{1-ma}{2}\log\frac{p_1+p_2\alpha_2^2}{p_1+p_2\varphi^2} - \frac{p_2}{2p_1}\log\frac{p_1+p_2\alpha_2^2}{p_1+p_2\varphi^2}\cdot\frac{\varphi^2}{\alpha_2^2} + \right.$$

$$\left. + 2a\left[(\alpha_2-\varphi) - \sqrt{\frac{p_1}{p_2}}\left(\mathrm{Bg\,tg}\,\alpha_2\sqrt{\frac{p_2}{p_1}} - \mathrm{Bg\,tg}\,\varphi\sqrt{\frac{p_2}{p_1}}\right)\right]\right\},$$

oder wenn noch $\frac{p_1}{p_2} = p$ gesetzt wird,

$$t_0 + t = \frac{1}{Ap_2}\left\{\frac{1-ma}{2}\log\frac{p+\alpha_2^2}{p+\varphi^2} - \frac{1}{2p}\log\frac{p+\alpha_2^2}{p+\varphi^2}\cdot\frac{\varphi^2}{\alpha_2^2} + \right.$$

$$\left. + 2a\left[(\alpha_2-\varphi) - \sqrt{p}\,\mathrm{Bg\,tg}\,\frac{\alpha_2-\varphi}{\sqrt{p}+\varphi\frac{\alpha_2}{\sqrt{p}}}\right]\right\}, \qquad (5)$$

die vollständige Integralgleichung, aus welcher $t_0 + t$ bei jeder gegebenen oder berechneten Grösse von α_2 bestimmt werden kann, wenn die Grössen A, p_1, p_2, $\sqrt{k}$, k_2 und φ bekannt sind. Bei vollkommen reinem Wasser ist $\varphi = 1$, und bei vollkommen reinem Ester ist $t_0 = 0$.

Selbstverständlich kann auch die Zeit niedergeschrieben werden, welche verläuft zwischen zwei beliebigen Werten α_2. Die Grösse t_0 verschwindet alsdann und man hat:

$$t'' - t' = \frac{1}{Ap_2}\left\{\frac{1-ma}{2}\log\frac{p+\alpha_2''^2}{p+\alpha_2'^2} - \frac{1}{2p}\log\frac{p+\alpha_2''^2}{p+\alpha_2'^2}\cdot\frac{\alpha_2'^2}{\alpha_2''^2} + \right.$$
$$\left. + 2a\left[(\alpha_2'' - \alpha_2') - \sqrt{p}\,\mathrm{Bg\,tg}\frac{\alpha_2'' - \alpha_2'}{\sqrt{p} + \alpha_2'\frac{\alpha_2''}{\sqrt{p}}}\right]\right\}.$$

Wir müssen noch bemerken, dass bei Gleichung (5) das Glied $-\frac{1}{2p}\log\frac{p+\alpha_2^2}{p+\varphi^2}\frac{\varphi^2}{\alpha_2^2}$ immer zu vernachlässigen ist. Denn erstens ist $\frac{p+\alpha_2^2}{p+\varphi^2}\cdot\frac{\varphi^2}{\alpha_2^2}$ immer kleiner als $\frac{p+\alpha_2^2}{p+\varphi^2}$, weil $\alpha_2 > \varphi$; und zweitens ist der Faktor $\frac{1}{p}$ ungefähr 1000-mal kleiner als der Faktor $1 - ma$, da ma eine sehr kleine Grösse und somit $1 - ma$ nicht viel von 1 verschieden ist. Der Wert des Gliedes $-\frac{1}{2Ap_1}\log\frac{p+\alpha_2^2}{p+\varphi^2}\cdot\frac{\varphi^2}{\alpha_2^2}$ schwankt bei den in der Tabelle verzeichneten Werten von α_2 nur von 0 bis 0·2, was ohne Einfluss auf die berechneten Zeiten ist[1]).

Wir können demnach unsere Gleichung (5) mit Unterdrückung des betreffenden Gliedes einfacher schreiben:

$$t_0 + t = \frac{1}{Ap_2}\left\{\frac{1-ma}{2}\log\frac{p+\alpha_2^2}{p+\varphi^2} + 2a\left[(\alpha_2 - \varphi) - \sqrt{p}\,\mathrm{Bg\,tg}\frac{\alpha_2 - \varphi}{\sqrt{p} + \varphi\frac{\alpha_2}{\sqrt{p}}}\right]\right\}. \quad (5^a)$$

Der Wert von α_2 kann aus der beobachteten Leitfähigkeit folgenderweise berechnet werden. Ist L_0 die Leitfähigkeit des benutzten Wassers, so bezeichnet $L - L_0$ die Zunahme dieser Leitfähigkeit, ist also der Leitfähigkeit der jeden Augenblick gegenwärtigen *H*-, *OH*- und *Ac*-Ionen minus derjenigen der anfänglich gegenwärtigen *H*- und *OH*-Ionen gleich. Die „anderen" Ionen kommen stets in gleicher Menge vor und verschwinden somit aus obiger Differenz.

---

[1]) Beim Minimum ist der Wert $= 0{\cdot}1$.

Wir haben somit:

$$L - L_0 = (320\cdot 5\, H + 175\cdot 3\, OH + 43\cdot 1\, Ac) - \left(320\cdot 5\, \varphi \sqrt{k} + 175\cdot 3\, \frac{\sqrt{k}}{\varphi}\right),$$

da anfänglich $\varphi \sqrt{k}$ H-Ionen, und folglich $\frac{k}{\varphi \sqrt{k}} = \frac{\sqrt{k}}{\varphi}$ OH-Ionen gegenwärtig sind. Nun ist $Ac = H - OH - m\sqrt{k}$, und $\varphi = {}^1/_2\, (m + \sqrt{m^2 + 4})$, folglich $\frac{1}{\varphi} = \frac{1}{2}\left(-m + \sqrt{m^2 + 4}\right)$, so dass wir erhalten:

$$L - L_0 = (320\cdot 5\, H + 175\cdot 3\, OH + 43\cdot 1\, H - 43\cdot 1\, OH - 43\cdot 1\, m\sqrt{k}) -$$

$$- \left(320\cdot 5\, \frac{m + \sqrt{m^2 + 4}}{2} \sqrt{k} + 175\cdot 3\, \frac{-m + \sqrt{m^2 + 4}}{2} \sqrt{k}\right),$$

oder $L - L_0 = 363\cdot 6\, H +$

$$+ 132\cdot 2\, OH - 43\cdot 1\, m\sqrt{k} - 72\cdot 6\, m\sqrt{k} - 247\cdot 9 \sqrt{m^2 + 4}\sqrt{k},$$

oder

$$\frac{L - L_0}{363\cdot 6 \sqrt{k}} = \alpha_2 + 0\cdot 364\, \frac{1}{\alpha_2} - 0\cdot 318\, m - 0\cdot 682 \sqrt{m^2 + 4}. \tag{6}$$

Bei grösseren Werten von α_2 kann immer mit genügender Annäherung geschrieben werden (wenn nämlich auch m ziemlich gross ist):

$$\frac{L - L_0}{363\cdot 6 \sqrt{k}} = \alpha_2 - m. \tag{6a}$$

Wenn also m bekannt ist, kann immer entweder durch (6) oder durch (6a) α_2 aus L berechnet werden.

Bevor wir jedoch zu den verschiedenen Rechnungen übergehen, wollen wir erst die oben betrachteten Grössen beim Punkte der Minimalgeschwindigkeit berechnen.

III.

Die Minimalgeschwindigkeit.

Aus der Gleichung

$$S = A\,(p_1\, OH + p_2\, H)$$

geht sogleich hervor:

$$\frac{dS}{dt} = A\left(p_1 \frac{d\,OH}{dt} + p_2 \frac{d\,H}{dt}\right),$$

also beim Minimum:

$$p_1 \frac{d\,OH}{dt} + p_2 \frac{d\,H}{dt} = 0.$$

Aber aus $H \times OH = k$ geht hervor:

$$H \frac{d\,OH}{dt} + OH \frac{d\,H}{dt} = 0,$$

oder
$$\frac{d\,OH}{dt} = -\frac{OH}{H}\frac{dH}{dt}.$$

Wir finden somit:
$$-p_1 \frac{OH}{H}\frac{dH}{dt} + p_2 \frac{dH}{dt} = 0,$$

oder
$$\underline{p_1\,OH = p_2\,H,}$$

wie Wijs in ganz identischer Weise hergeleitet hat.

Da nun
$$H.OH = k, \text{ und } \frac{H}{OH} = \frac{p_1}{p_2} = p,$$

so geht daraus hervor:
$$OH_m = \sqrt{k}\sqrt{\frac{p_2}{p_1}} = \sqrt{k}\sqrt{\frac{1}{p}};\ H_m = \sqrt{k}\sqrt{\frac{p_1}{p_2}} = \sqrt{k}\,.\sqrt{p},$$

oder
$$\underline{\alpha_{1_m} = \sqrt{\frac{1}{p}}}; \quad \underline{\alpha_{2_m} = \sqrt{p}.} \tag{7}$$

Die Minimalgeschwindigkeit wird sodann:
$$S_m = A\sqrt{k}\left(p_1\sqrt{\frac{p_2}{p_1}} + p_2\sqrt{\frac{p_1}{p_2}}\right),$$

somit
$$\underline{\frac{S_m}{\sqrt{k}} = 2A\sqrt{p_1 p_2}.} \tag{8}$$

Ist deshalb diese Geschwindigkeit mit ziemlicher Genauigkeit bekannt, so kann die Grösse $\sqrt{k}$ mit gleicher Genauigkeit bestimmt werden aus:
$$\sqrt{k} = \frac{S_m}{2A\sqrt{p_1 p_2}}.$$

Um die starke Geschwindigkeitsabnahme im ersten Stadium der Verseifung zu ersehen, sei neben der Minimalgeschwindigkeit auch die Anfangsgeschwindigkeit S_0 angegeben. Da bei ganz reinem Wasser bei der Mischung $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ ist, so hat man
$$\frac{S_0}{\sqrt{k}} = A(p_1 + p_2),$$

somit
$$\frac{S_0}{S_m} = \frac{p_1 + p_2}{2\sqrt{p_1 p_2}} = \frac{p+1}{2\sqrt{p}} = \text{ungefähr } {}^1\!/_2\sqrt{p}.$$

Mit $p_1 = 11$ und $p_2 = 0{\cdot}0079$ ist $p = 1392$, $\sqrt{p} = 37{\cdot}31$, somit bei vollkommen reinem Wasser die Anfangsgeschwindigkeit 18·7-mal grösser als die Minimalgeschwindigkeit.

Gleichung (6^a) wird beim Minimum:
$$\underline{\frac{L_m - L_0}{363.6\sqrt{k}} = \sqrt{p} - m,} \tag{9}$$

so dass die Grösse m (die Anzahl der verunreinigenden H-Ionen) leicht aus der Leitfähigkeit beim Minimum bestimmt werden kann.

Für die Zeit, nach welcher das Minimum eintritt, haben wir:

$$t_0 + t_m = \qquad (10)$$

$$= \frac{1}{Ap_2}\left\{\frac{1-ma}{2}\log\frac{2p}{p+\varphi^2} + 2a\left[\left(\sqrt{p}-\varphi\right) - \sqrt{p}\,\mathrm{Bgtg}\frac{\sqrt{p}-\varphi}{\sqrt{p}+\varphi}\right]\right\}.$$

Ist schon beim Anfang der Reaktion $\varphi = \sqrt{p}$, so wird $t_0 + t_m = 0$, und wird das Minimum sich nicht zeigen, wie wir schon oben erwähnt haben.

IV.

In der jetzt folgenden Tabelle sind aus den von Wijs gefundenen Widerständen nach obigen Formeln die verschiedenen in dieser Tabelle vorkommenden Grössen berechnet. Dabei ist jedoch noch folgendes zu bemerken.

Für $\sqrt{k}$ ist die von Wijs berechnete Zahl $1{\cdot}2 \times 10^{-7}$ benutzt. Eine etwaige Ungenauigkeit dieser Zahl ist ohne Einfluss auf die verschiedenen Rechnungen. Ist doch nur der Bequemlichkeit wegen durch $\sqrt{k}$ dividiert, und müssen wir später, um aus $\frac{S}{\sqrt{k}} = \frac{\Delta\Theta}{\Delta t}$, S zu berechnen, wiederum mit der nämlichen Grösse $\sqrt{k}$ multiplizieren.

Für p_1 die (ebenfalls von Wijs) experimentell gefundene Zahl 11·0[1]), doch für p_2 ist eine etwas höhere Zahl angenommen, als Wijs berechnete. Statt 0·0079 habe ich nämlich im folgenden für p_2 die Zahl 0·0098 angenommen, welche weit bessere Übereinstimmung der versuchlichen Werte für t und S mit den aus den Gleichungen berechneten ergiebt.

Die Berechtigung dieser Erhöhung entnehme ich folgenden Ergebnissen.

Ostwald fand (Lehrb. II, S. 809, 1. Aufl.) bei 26° für die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch Salzsäure 0.002412. Das ist aber für ²/₃-normale Salzsäure, also für normale 0·003618, oder mit Benutzung natürlicher Logarithmen $0{\cdot}003618 \times 2{\cdot}303 = 0{\cdot}008332$.

Nun ist in ²/₃-normaler Lösung die Dissociation der Salzsäure wohl annähernd zu berechnen. Denn Arrhenius fand (diese Zeitschrift **4**,

[1]) Nach brieflichen Mitteilungen sowohl von Herrn Prof. van't Hoff als von Herrn Wijs muss diese Zahl als absolut genau betrachtet werden.

99), dass bei $^1/_2$-normaler Lösung der Dissociationsgrad $\left(\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)$ bei 18° = 0·857 und bei 52° = 0·843 war, somit bei 25° = 0·854. In $^2/_3$-normaler Lösung wird somit die Dissociation noch etwas geringer sein. Die Verseifungsgeschwindigkeit der H-Ionen ist also grösser als 0·008332 : 0·854, d. h. $> \underline{0{\cdot}00976}$.

Wenn ich deshalb im folgenden die Zahl 0·0098 annehme, so meine ich dazu auf Grund obiger Überlegungen berechtigt zu sein.

Bekanntlich berechnete Wijs seine Zahl 0·0079 aus der Verseifungsgeschwindigkeit durch Dichloressigsäure. Nimmt man Trichloressigsäure, so findet man die nämliche Zahl. Denn 0·001645 × $^3/_2$ × 2·303 = 0·005684, und aus $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 1{\cdot}21 \times {}^3/_2$ berechnet sich der Dissociationsgrad 0·717, so dass die Konstante 0·005684 : 0·717 = wiederum 0·0079 wird. Die Monochloressigsäure giebt eine etwas niedrigere Zahl. Dort ist 0·0001036 × $^3/_2$ × 2·303 = 0·0003579, während aus $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 0{\cdot}00155 \times {}^3/_2$ hervorgeht $\alpha = 0{\cdot}04707$, so dass für die Konstante gefunden wird 0·0003579 : 0·04707 = 0·0076.

Doch habe ich gemeint der von Ostwald mehrfach bestimmten Konstante für HCl den Vorzug geben zu müssen auf die Zahlen, welche er für die schwächeren Säuren fand, da bei diesen störende Einflüsse nicht ohne Bedeutung sind. Um so mehr, da, wie gesagt, die Zahl 0·0098 weit bessere Übereinstimmung giebt als die niedrigere Zahl 0·0079.

Wir haben also im ganzen folgende Zahlenwerte angenommen:

$$\sqrt{k} = \underline{1{\cdot}2 \times 10^{-7}};\quad a = \frac{\sqrt{k}}{k_2} = \frac{1{\cdot}2 \times 10^{-7}}{178 \times 10^{-7}} = \underline{0{\cdot}00674};$$

$$p_1 = \underline{11{\cdot}0};\quad p_2 = \underline{0{\cdot}0098};\quad p = \frac{p_1}{p_2} = \underline{1122^5};\quad \sqrt{p} = \underline{33{\cdot}50};$$

$$\sqrt{\frac{1}{p}} = \underline{0{\cdot}02985};\quad A = \underline{0{\cdot}31};\quad m = \underline{19{\cdot}00};\quad \varphi = \underline{19{\cdot}05}.$$

Der Wert $m = 19$ ist folgenderweise bestimmt. Nimmt man an (siehe die Tabelle), dass das Minimum gerade bei $t = 66$ liegt — eine etwas willkürliche Annahme, doch kann diese Zeit aus dem Versuchsmaterial unmöglich genauer bestimmt werden — so ist doch $\frac{L_m - L_0}{363{\cdot}6\sqrt{k}} =$ 14·44. Nun ist ganz genau nach (6), da beim Minimum $a_2 = \sqrt{p}$ ist:

$$14{\cdot}44 = \sqrt{p} + 0{\cdot}364\sqrt{\frac{1}{p}} - 0{\cdot}318\, m - 0{\cdot}682\sqrt{m^2 + 4},$$

also $14{\cdot}44 = 33{\cdot}50 + 0{\cdot}01 - m - 0{\cdot}682\left(\frac{2}{m} - \frac{2}{m^3}\right)$,

oder $14{\cdot}44 = 33{\cdot}51 - m - 0{\cdot}07$,

da $\frac{1}{m} - \frac{1}{m^3}$ für $m = 19$, $= 0{\cdot}0515$ ist, folglich

$$m = 33{\cdot}44 - 14{\cdot}44 = 19{\cdot}00.$$

Die Verunreinigung mit H-Ionen des von Herrn Wijs benutzten Wassers betrug somit $\mu = 19\sqrt{k}$. Da beim Minimum $H_2 = 33{\cdot}50\sqrt{k}$, so war das mit der grössten Sorgfalt hergestellte Wasser doch noch verunreinigt mit mehr als der Hälfte der H-Ionen, welche beim Minimum gegenwärtig sind.

Es ergiebt sich nun eine genügende Übereinstimmung zwischen den Werten $\frac{S}{\sqrt{k}}$ (beobachtet) und $\frac{S}{\sqrt{k}}$ (berechnet). Erstere sind durch Interpolation aus den Werten von $\frac{\Delta\Theta}{\Delta t}$ (welche aus den beobachteten Werten der Leitfähigkeit berechnet sind) berechnet; letztere sind mittels der Konstanten p_1 und p_2 ausgewertet.

Im Anfangsstadium der Verseifung macht sich der störende Einfluss der am Ester haftenden freien Essigsäure noch geltend. Die Mischung von Ester und Wasser ist nicht momentan, und es kommt in den ersten Zeitmomenten noch immer ein wenig verunreinigende Essigsäure in die Lösung. Daher die zu grossen Werte von $\frac{S}{\sqrt{k}}$ (beobachtet) in den ersten 15 bis 20 Minuten der Reaktion. Schon nach 19 Minuten ist die Übereinstimmung eine vollkommene ($\Delta = -2$) und bleibt fortwährend genügend. Nur bei ca. 900 Minuten weichen die beobachteten und berechneten Werte wiederum ziemlich viel ab, was jedoch auf einen geringen Versuchsfehler in den dort gemessenen Widerständen zurückzuführen ist, da bei 1600 Minuten die Übereinstimmung wiederum genügend ist.

Mit $p_2 = 0{\cdot}0079$ ist die Übereinstimmung, wie ich mich überzeugt habe, eine überaus schlechte, am meisten bei den grösseren Werten von t, wo doch störende Einflüsse des sich lösenden Esters gänzlich ausgeschlossen sind.

Die beiden Kolumnen, welche die Werte von $\frac{S_1}{\sqrt{k}}$ und $\frac{S_2}{\sqrt{k}}$ angeben, bezeichnen den Verlauf beider partiellen Geschwindigkeiten ganz deutlich. Man sieht den allmählichen Anwachs der Geschwindigkeit durch die H-Ionen $\left(\frac{S_2}{\sqrt{k}}\right)$ und die damit verbundene allmähliche Abnahme der

t	W	$L\times10^6$ [1]	$L-L_0$ $\times10^6$	$\frac{L-L_0}{363{\cdot}6\sqrt{k}}$ [2]	$id+$ $(m+0.07)$	$\alpha_2=$ [3] $H:\sqrt{k}$	$\alpha_1\times10^3$	$\Theta\beta=$ [4] $Ae:\sqrt{k}$	$\frac{1}{\beta}$ [5]
0	7963	1253	0	0	19·07	19·05	52·49	0	1·128
2	7331	1361	108	2·476	21·55	21·53	46·45	2·48	1·145
5	7100	1406	153	3·507	22·58	22·56	44·33	3·52	1·152
9	6848	1457	204	4·676	23·75	23·73	42·14	4·69	1·160
13	6658	1499	246	5·638	24·71	24·70	40·49	5·66	1·167
19	6461	1545	292	6·693	25·76	25·75	38·83	6·71	1·174
26 1/2	6232	1601	348	7·976	27·05	27·04	36·98	8·00	1·182
36	6000	1663	410	9·397	28·47	28·46	35·14	9·42	1·192
66	**5299**	**1683**	**630**	**14·44**	**33·51**	**33·50**	**29·85**	**14·47**	**1.226**
96	4889	2041	788	18·06	37·13	37·12	26·94	18·09	1·250
126·5	4471	2232	979	22·44	41·51	41·50	24·10	22·48	1·280
156·5	4126	2419	1166	26·73	45·80	45·79	21·84	26·77	1·309
186·5	3834	2603	1350	30·94	50·01	50·00	20·00	30·98	1·337
217	3572	2794	1541	35·32	54·39	54·38	18·39	35·36	1·367
247	3342	2986	1733	39·72	58·79	58·78	17·01	39·76	1·396
276 1/2	3155	3163	1910	43·78	62·85	62·84	15·91	43·82	1·424
894 1/2	1331	7497	6244	143·11	162·2	162.2	6·165	143·2	2·093
921 1/2	1291	7730	6477	148·46	167·5	167·5	5·970	148·5	2·129
1596 1/2	737	13540	12287	281·63	300·7	300·7	3·326	281·7	3·027
1641	717	13918	12665	290·27	309·3	309·3	3·233	290·3	3·085

Geschwindigkeit durch die OH-Ionen. Da wir bei unserer Berechnung des Wertes von m vorher angenommen haben, dass das Minimum gerade bei $t=66$ eintritt, so werden auch gerade dort die beiden partiellen Geschwindigkeiten den gleichen Wert (0·328) haben. Aus unserer Berechnung der beobachteten Leitfähigkeit geht für $\frac{S}{\sqrt{k}}=A\left(\frac{S_1}{\sqrt{k}}+\frac{S_2}{\sqrt{k}}\right)$ der Minimalwert 0·203 hervor. Da $\sqrt{k}$ bei der Dividierung von $\frac{L-L_0}{363{\cdot}6\sqrt{k}}$ $=1{\cdot}2\times10^{-7}$ angenommen wurde, so muss auch jetzt wiederum mit dieser nämlichen Zahl multipliziert werden, so dass $S_m=0{\cdot}203\times1{\cdot}2\times10^{-7}$ $=\underline{0{\cdot}244\times10^{-7}}$ gefunden wird.

Der wirkliche Wert von $\sqrt{k}$ wird gefunden aus $\sqrt{k}=\frac{S_m}{2A\sqrt{p_1p_2}}$, und berechnet sich somit zu

---

[1] aus $L=\frac{1}{W}\times9{\cdot}979$ (Wijs, S. 43).

[2] $363{\cdot}6\sqrt{k}=43{\cdot}63\times10^{-6}$, wenn $\sqrt{k}=1{\cdot}2\times10^{-7}$.

[3] nach (6): $\alpha_2+0{\cdot}364\,\frac{1}{\alpha_2}=\frac{L-L_0}{363{\cdot}6\sqrt{k}}+(m+0{\cdot}07)$.

[4] $\Theta\beta=\alpha_2-\alpha_1-m$.

[5] $\frac{1}{\beta}=1+a\alpha_2$.

β	$\Theta =$ HAc : $\sqrt{k}$	$\frac{\Delta\Theta}{dt}$	$\frac{S}{\sqrt{k}}$ (beob.)	$\frac{S}{\sqrt{k}}$ [6] (berechn.)	$\Delta \times 10^3$	$\frac{S_1}{\sqrt{k}}$ [7]	$\frac{S_2}{\sqrt{k}}$ [8]	$\frac{S_1+S_2}{\sqrt{k}}$	t_0+t (berechn.)
0·886	0	(1·42)	—	0·237	—	0·577	0·187	0·764	
0·873	2·84	0·407	—	0·224	—	0·511	0·211	0·722	
0·868	4·06	0·345	0·380	0·220	−160	0·487	0·221	0·708	
0·862	5·44	0·288	0·316	0·216	−100	0·464	0·233	0·697	
0·857	6·59	0·212	0·258	0·213	− 45	0·445	0·242	0·687	
0·852	7·86	0·211	0·212	0·210	− 2	0·427	0·252	0·679	
0·846	9·44	(0·187)	0·200	0·208	+ 8	0·407	0·265	0·672	
0·839	11·22	(0·217)	0·195	0·206	+ 11	0·387	0·279	0·666	
0·816	**17·73**	(0·163)	**0·190**	**0·203**	+ 13	**0·328**	**0·328**	**0·656**	83·5
0·800	22·62	0·201	(0·181)	0·205	+ 24	0·296	0·364	0·660	
0·781	28·76	0·209	0·205	0·208	+ 3	0·265	0·407	0·672	
0·764	35·02	0·214	0·212	0·214	+ 2	0·241	0·449	0·690	
0·748	41·43	0·226	0·220	0·220	+ 0	0·220	0·490	0·710	
0·732	48·31	(0·240)	0·233	0·228	− 5	0·202	0·533	0·735	
0·716	55·51	(0·233)	0·236	0·237	+ 1	0·187	0·576	0·763	
0·702	62·37	0·384	0·240	0·245	+ 5	0·175	0·616	0·791	
0·489	299·7	0·611	0·604	0·514	− 90	0·068	1·590	1·658	
0·470	316·2	0·795	0·618	0·529	− 89	0·066	1·641	1·707	
0·334	852·7	0·964	0·954	0·925	− 29	0·037	2·947	2·984	
0·324	895·6		0·974	0·951	− 23	0·036	3·031	3·067	1746

$$\sqrt{k} = \frac{0{\cdot}787 \times 10^{-7}}{2\sqrt{0{\cdot}1078}} = \frac{0{\cdot}787 \times 10^{-7}}{0{\cdot}657} = 1{\cdot}20 \times 10^{-7};$$

also gerade der nämliche Wert, wie ihn Wijs gefunden hat.

Zu bemerken ist noch, dass β, die Dissociation der gebildeten Essigsäure, welche beim Anfang der Reaktion schon etwas geringer als 0·9 ist, und beim Minimum nur wenig grösser als 0·8 ist, bei den letzteren Beobachtungen förmlich zu fast 0·3 herabgesunken ist. Die Annahme $\beta = 1$, welche Wijs auf S. 28 ff. seiner Dissertation zur bequemeren Berechnung der Tabelle auf S. 30 eingeführt hat, ist somit völlig unerlaubt. Berechnet er doch in jener Tabelle bei $t = 1340$ die Essigsäurekonzentration auf $1400\sqrt{k}$, während wir bei $t = 1600$ für diese Konzentration circa $850\sqrt{k}$ fanden. In seiner endgültigen Tabelle auf S. 49 hat er selbstverständlich diese vereinfachende Annahme nicht gemacht.

Vergleichen wir jetzt die darin von Wijs gefundenen Werte für die Essigsäurekonzentration und die daraus berechneten Verseifungsgeschwindigkeiten mit den von uns etwas genauer berechneten Werten.

[6] aus $\frac{S}{\sqrt{k}} = A\left(\frac{S_1}{\sqrt{k}} + \frac{S_2}{\sqrt{k}}\right)$.

[7] $\frac{S_1}{\sqrt{k}} = p_1 \alpha_1$.

[8] $\frac{S_2}{\sqrt{k}} = p_2 \alpha_2$.

t	$HAc \times 10^7$	$S \times 10^7$	$HAc \times 10^7 = \Theta\sqrt{k} \times 10^7$	$S \times 10^7 = \frac{\Delta\Theta}{\Delta t}\sqrt{k} \times 10^7$
2	4·93	0·46	3·41	0·49
5	6·32	0·38	4·87	0·41
9	7·83	0·31	6·53	0·35
13	9·09	0·23	7·91	0·25
19	10·49	0·23	9·43	0·25
26½	12·24	(0·20)	11·33	(0·22)
36	14·19	(0·23)	13·46	(0·26)
66	21·01	(0·19)	21·28	(0·20)
96	26·73	0·22	27·14	0·24
126·5	33·57	0·23	34·51	0·25
156·5	40·54	0·24	42·02	0·26
186·5	47·80	0·25	49·72	0·27
217	55·44	(0·27)	57·97	(0·29)
247	63·51	(0·26)	66·61	(0·28)
276·5	71·27	0·44	74·84	0·46
894·5	344·1	0·71	359·6	0·73
921·5	363·3	0·93	379·4	0·95
1596·5	992	1·17	1023	1·16
1641	1044		1075	
	von Wijs berechnet		von uns berechnet	

Wie ersichtlich, sind die Werte der Essigsäure-Konzentration, welche Wijs aus seinen Beobachtungen berechnete, im ersten Stadium der Verseifung alle etwas zu gross, im letzteren Teile jedoch alle etwas zu klein. Die Werte von $S \times 10^7$ sind alle ca. 0·02 zu klein. Der Verlauf dieser Werte ist jedoch ganz der nämliche, wie bei uns. Dass der Wert für $\sqrt{k}$ bei uns ganz identisch mit dem bei Wijs gefundenen wird, kommt daher, dass in der Formel $\sqrt{k} = \frac{S_m}{2A\sqrt{p_1 p_2}}$, p_2 bei uns einen grösseren Wert hat als bei Wijs, wodurch das Verhältnis $\frac{S_m}{\sqrt{p_2}}$ ungeändert bleibt.

Die in der letzten Kolumne angegebenen Zeiten sind aus Gleichung (5_a) und (10) berechnet. Für die Zeit des Minimums haben wir nach (10)

$$t_0 + t_m = \frac{1}{0{\cdot}31 \times 0{\cdot}0098}\left\{\frac{1 - 0{\cdot}128}{2}\log\frac{2245}{1485{\cdot}4} + \right.$$

$$\left. + 0{\cdot}01348\left(14{\cdot}45 - 33{\cdot}50 \operatorname{Bg tg}\frac{14{\cdot}45}{52{\cdot}55}\right)\right\}$$

$$t_0 + t_m = \frac{1}{0{\cdot}003038}\left\{0{\cdot}436 \times 0{\cdot}4130 + 0{\cdot}01348\,(14{\cdot}45 - 33{\cdot}50 \times 0{\cdot}2684)\right\}$$

$$t_0 + t_m = \frac{1}{0{\cdot}003038}\left\{0{\cdot}436 \times 0{\cdot}4130 + 0{\cdot}01348 \times 5{\cdot}46\right\}$$

$$t_0 + t_m = \frac{1}{0{\cdot}003038}\left\{0{\cdot}1801 + 0{\cdot}0736\right\} = \frac{0{\cdot}2537}{0{\cdot}003038} = 83{\cdot}5.$$

Da wir annahmen, dass die Zeit des Minimums = 66 ist, so würde die Grösse t_0 etwa = 17·5 Minuten sein. Das ist nämlich die Zeit, erfordert zur Bildung der am Ester haftenden Essigsäure durch das benutzte Wasser, wenn vollkommen reiner Ester genommen werden könnte.

Für die Zeit, wobei $a_2 = 309{\cdot}3$, haben wir nach (5a):

$$t_0 + t = \frac{1}{0{\cdot}003038}\left\{0{\cdot}436 \log \frac{96790}{1485{\cdot}4} + \right.$$

$$\left. + 0{\cdot}01348\left(290{\cdot}2 - 33{\cdot}50 \operatorname{Bg tg} \frac{290{\cdot}2}{33{\cdot}50 + 19{\cdot}05 \frac{309{\cdot}3}{33{\cdot}50}}\right)\right\}$$

$$t_0 + t = \frac{1}{0{\cdot}003038}\left\{0{\cdot}436 \times 4{\cdot}176 + 0{\cdot}01348\left(290{\cdot}2 - 33{\cdot}50 \operatorname{Bgtg} \frac{290{\cdot}2}{209{\cdot}4}\right)\right\}$$

$$t_0 + t = \frac{1}{0{\cdot}003038}\left\{0{\cdot}436 \times 4{\cdot}176 + 0{\cdot}01348\,(290{\cdot}2 - 33{\cdot}50 \times 0{\cdot}9457)\right\}$$

$$t_0 + t = \frac{1}{0{\cdot}003038}\left\{0{\cdot}436 \times 4{\cdot}176 + 0{\cdot}01348 \times 258{\cdot}5\right\}$$

$$t_0 + t = \frac{1}{0{\cdot}003038}\left\{1{\cdot}821 + 3{\cdot}484\right\} = \frac{5{\cdot}305}{0{\cdot}003038} = 1746.$$

Da t_0 soeben = 17 gefunden wurde, so wird deshalb bei $a_2 =$ = 309·3 gefunden $t = 1729$, während die Beobachtungszeit = 1641 ist. Die Differenz 88 Minuten ist nicht gross, wenn man den grossen Einfluss von Ungenauigkeiten in den Werten von m und besonders von p_2 beachtet.

V.

Es ist nach den Versuchen von Wijs ganz zweifellos, dass die Grösse $\sqrt{k}$ bei Wasser erheblich kleiner ist als 6×10^{-7}, wie aus Beobachtungen über Hydrolyse oder aus elektrischen Beobachtungen hervorgeht; wir sahen, dass mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit $\sqrt{k} = 1{\cdot}2 \times 10^{-7}$.

Wenn Wijs jedoch in den ersten Seiten seiner Arbeit behauptet, die Berechnung von $\sqrt{k}$ aus der Hydrolyse von Salzen, von Arrhenius angestellt, sei ungenau, so kann ich diesem Ausspruch unmöglich beistimmen. In einem Nachtrag meiner jüngsten Notiz[1]) machte ich schon darauf aufmerksam, dass, wenn man die von Arrhenius aus hydrolytischen Beobachtungen von Walker berechnete Zahl 28500 ohne

[1]) Diese Zeitschr. 12, 750.

irgend welche Annäherung berechnet, die nämliche Zahl erhalten wird, aus welcher $\sqrt{k}$ im Mittel $= 6{\cdot}2 \times 10^{-7}$ gefunden wird, also ganz identisch mit dem von Bredig bestimmten Werte.

Auch soll bemerkt werden, dass die Gleichungen, welche Arrhenius zur Berechnung der hydrolytischen Versuche benutzte, im Grunde ganz identisch sind mit den von Nernst hergeleiteten Gleichungen. Sind doch letztere Gleichungen aus den Gleichungen von Arrhenius hergeleitet, und unterscheiden sie sich von den ursprünglichen ganz genauen Gleichungen von Arrhenius nur dadurch, dass sie unbequemer zum praktischen Gebrauche sind, weil sie unbestimmbare Grössen enthalten. In meiner „Thermodynamik in der Chemie“ habe ich, vor dem Erscheinen des Nernstschen Buches, die nämlichen Gleichungen hergeleitet und das Problem des Gleichgewichts von vier Elektrolyten in der Arrheniusschen Weise viel eingehender behandelt, als von Nernst und anderen Autoren gethan ist (siehe Seite 162—178 des erwähnten Buches).

Bei dem von Walker beobachteten Gleichgewicht

$$\underset{x}{\overset{(1)}{\text{Anilin}}} + \underset{x}{\overset{(2)}{\text{Essigsäure}}} \rightleftarrows \underset{1-x}{\overset{(3)}{\text{Anilinacetat}}} + \underset{n-x}{\overset{(4)}{\text{Wasser}}}$$

ist nach der Arrheniusschen Fundamentalformel:

$$\frac{x^2}{(1-x)(n-x)} = \frac{\alpha_3\alpha_4}{\alpha_1\alpha_2},$$

wenn α_1, α_2 etc. die Dissociationsgrade sind.

Weiter ist

$$\frac{\alpha_1 P}{1-\alpha_1} = k_1 V; \quad \frac{\alpha_2 P}{1-\alpha_2} = k_2 V; \quad \frac{\alpha_3 P}{1-\alpha_3} = k_3 V; \quad \frac{\alpha_4 P}{1-\alpha_4} = k_4 V,$$

wo $$P = x\alpha_1 + x\alpha_2 + (1-x)\alpha_3 + (n-x)\alpha_4.$$

Da α_1 und α_4 äusserst gering sind, so kann ohne Bedenken geschrieben werden $\alpha_1 P = k_1 V$; $\alpha_4 P = k_4 V$,

deshalb $$\frac{\alpha_1}{\alpha_4} = \frac{k_1}{k_4}.$$

Wir erhalten somit:

$$\frac{x^2}{(1-x)(n-x)} = \frac{\alpha_3}{\alpha_2} \times \frac{k_4}{k_1},$$

oder da $n - x = n = 55{\cdot}5\,V$ ist,

$$\frac{x^2}{(1-x)\,55{\cdot}5\,V} = \frac{\alpha_3}{\alpha_2} \times \frac{k_4}{k_1},$$

oder $$\frac{55{\cdot}5\,k_4}{k_1} = \frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{\alpha_2}{V\alpha_3}.$$

Diese Gleichung ist ganz genau, und es berechnet sich daraus der genaue Wert für $\frac{55\cdot5\,k_4}{k_1}$ folgenderweise:

a) Da $\mu = (1-x)\,\alpha_3 \times 78 + x\alpha_2 \times 364$,
so kann hieraus annähernd x berechnet werden, nämlich aus

$$\mu = (1-x)\,\alpha_3 \times 78,$$

(da α_3 ziemlich genau bekannt ist), denn μ ist die beobachtete Leitfähigkeit. Es kann dann auch annähernd α_2 bestimmt werden aus

$$\frac{\alpha_2}{1-\alpha_2} = \frac{k_2 V}{P}, \text{ oder angenähert } \alpha_2 = \frac{k_2 V}{P} = \frac{k_2 V}{(1-x)\,\alpha_3}$$

da $P = (1-x)\,\alpha_3 + x\alpha_2$ in erster Annäherung $= (1-x)\,\alpha_3$ gesetzt werden kann. Jetzt kann auch mit gleicher Annäherung $x\alpha_2 \times 364$ bestimmt werden.

b) $(1-x)\,\alpha_3 . 78$ und folglich auch x können dann genauer aus $(1-x)\,\alpha_3 . 78 = \mu - 364\,x\alpha_2$ bestimmt werden. Mit diesem Werte für x berechnet sich dann mit Benutzung des aus a) erhaltenen Wertes für α_2 genauer $x\alpha_2$, so dass auch P genauer zu bestimmen ist, und sodann auch wieder α_2 genauer aus

$$\frac{\alpha_2}{1-\alpha_2} = \frac{k_2 V}{P}, \text{ oder } \alpha_2 = \frac{k_2 V}{P}\left(1 - \frac{k_2 V}{P}\right).$$

Wir haben dann auch wiederum einen verbesserten Wert für $x\alpha_2 \times 364$, und so kann die successive Annäherung fortgesetzt werden, bis alle Grössen so genau wie möglich berechnet sind.

Da beim Gleichgewicht $1-x$ im Mittel $= 0\cdot441$ war (siehe die Abhandlung von Arrhenius **5**, 20), so sind die Volumina V alle mit $\frac{1}{0\cdot441} = 2\cdot26$ zu multiplizieren, um den Dissociationsgrad des Anilinacetats mit genügender Annäherung zu berechnen (jene Dissociation derjenigen des Natriumacetats gleich zu setzen). In umstehender Tabelle habe ich die Resultate der verschiedenen aufeinanderfolgenden Annäherungen zusammengefasst.

$C = \frac{55\cdot5\,k_4}{k_1}$ ist aus $C = \frac{x^2}{1-x} \times \frac{\alpha_2}{V\alpha_3}$ (siehe oben) berechnet.

Die genau berechneten Werte sind somit alle ein wenig höher als die von Arrhenius nur angenähert berechneten. Der Unterschied ist nicht gross, und die von Wijs geäusserten Bedenken gegen die Genauigkeit der Arrheniusschen Rechenweise werden somit ziemlich hinfällig.

V	α_3	μ	$(1-x)\alpha_3 = \mu:78$	$1-x$	$\underline{x}$	$\alpha_2 \times 10^3$	$364\,x\alpha_2$
12·5	0·826 (V=28)	29·2	0·374	0·453	0·547	0·601	0·1
25	0·866 (56)	30·1	0·386	0·446	0·554	1·165	0·2
50	0·921 (113)	31·4	0·403	0·438	0·562	2·235	0·5
100	0·932 (226)	32·8	0·421	0·452	0·548	4·28	0·9
200	0·947 (451)	34·4	0·441	0·466	0·534	8·16	1·6
400	0·968 (903)	37·0	0·474	0·490	0·510	15·20	2·8
800	0·988 (1806)	39·5	0·506	0·512	0·488	20·48	5·1

Erste Annäherung

$\mu - 364\,x\alpha_2 = (1-x)\,\alpha_3 . 78$	$(1-x)\alpha_3$	$1-x$	$\underline{x}$	$x\alpha_2$	P	$\alpha_2 \times 10^3$	$364\,x\alpha_2$
29·1	0·373	0·452	0·548	0	0·373	0·604	0·1
29·9	0·383	0·443	0·557	0·001	0·384	1·17	0·2
30·9	0·396	0·431	0·569	0·001	0·397	2·26	0·5
31·9	0·409	0·439	0·561	0·002	0·411	4·36	0·9
32·8	0·421	0·445	0·555	0·005	0·426	8·39	1·7
34·2	0·438	0·453	0·547	0·008	0·446	15·90	3·2
34·4	0·441	0·446	0·554	0·016	0·457	30·53	6·2

Zweite Annäherung

$\mu - 364\,x\alpha_2 = (1-x)\,\alpha_3 \times 78$	$(1-x)\alpha_3$	$1-x$	$\underline{x}$	$x\alpha_2$	P	$\alpha_2 \times 10^3$	$364\,x\alpha_2$
32·7	0·420	0·444	0·556	0·005	0·425	8·41	1·7
33·8	0·433	0·448	0·552	0·009	0·442	16·02	3·2
33·3	0·427	0·432	0·568	0·017	0·444	31·35	6·5

Dritte Annäherung der letzteren drei Wertereihen

$\mu - 364\,x\alpha_2 = (1-x)\,\alpha_3 \times 78$	$(1-x)\alpha_3$	$1-x$	$\underline{x}$	$x\alpha_2$	P	$\alpha_2 \times 10^3$	$364\,x\alpha_2$
33·0	0·423	0·428	0·572	0·018	0·441	31·58	6·6
32·9	0·422	0·427	0·573	0·018	0·440	31·65	6·6

Vierte und fünfte Annäherung der letzteren Wertereihe.

Wir bekommen somit endgültig:

V	$\underline{x}$	$1-x$	$\frac{x^2}{1-x}$	$\alpha_2 \times 10^3$	$\frac{\alpha_2}{\alpha_3\,V} \times 10^6$	Genaue Berechnung		Angenäherte Berechn. von Arrhenius		
						$C \times 10^6$	$\frac{1}{C}$	$\frac{1}{C}$	x	$\alpha_2 \times 10^3$
12·5	0·548	0·452	0·664	0·604	58·50	38·84	25700	24600	0·546	0·635
25	0·557	0·443	0·700	1·17	54·12	37·88	26400	24800	0·558	1·24
50	0·569	0·431	0·751	2·26	49·08	36·86	27400	26100	0·564	2·39
100	0·561	0·439	0·717	4·36	46·79	33·55	29800	29300	0·551	4·61
200	0·556	0·444	0·696	8·41	44·40	30·90	32400	30400	0·556	8·93
400	0·552	0·448	0·680	16·02	41·38	28·14	35500	33200	0·554	16·9
800	0·573	0·427	0·769	31·65	40·05	30·80	32500	31000	0·569	33·4
					Mittel	33·85	30100	28500		

Es wird also im Mittel gefunden $\frac{55{\cdot}5k_4}{k_1} = 33{\cdot}85 \times 10^{-6}$. Und da Bredig für k_1 (die Dissociationskonstante des Anilins) den Wert $1{\cdot}15 \times 10^{-8}$ fand, so wird $55{\cdot}5k_4 = \underline{38{\cdot}9 \times 10^{-14}}$, und $\sqrt{55{\cdot}5k_4} = \underline{6{\cdot}2 \times 10^{-7}}$.

Nimmt man den niedrigsten der gefundenen Werte für C, nämlich $28{\cdot}14 \times 10^{-6}$, so findet man $55{\cdot}5k_4 = 32{\cdot}4 \times 10^{-14}$, also $\sqrt{55{\cdot}5k_4} = 5{\cdot}7 \times 10^{-7}$.

Aus der Hydrolyse des Anilinacetats wird somit unbedingt rund 6×10^{-7} gefunden.

Die Ursache des grossen Unterschieds der beiden Zahlen 6×10^{-7} und die 5-fach kleinere $1{\cdot}2 \times 10^{-7}$ ist vielleicht in dem Umstand gelegen, dass das bei der Hydrolyse benutzte Wasser nicht ganz rein war. Die Verunreinigung mit H-Ionen beeinflusst sowohl die beobachtete Leitfähigkeit als die Grössen x und a_2 beim Gleichgewicht. Doch wird dieser Einfluss wohl nicht so gross sein, dass 1·2 in 6 sich ändern konnte. Es kann auch der Wert der Dissociationskonstante, welchen Bredig für Anilin bestimmte, ungenau sein. Auch hier wird gewiss die Verunreinigung des Wassers mit H-Ionen einen grossen Einfluss auf das beobachtete Leitvermögen ausüben.

Dass die Methode, nach welcher Shields aus seinen hydrolytischen Beobachtungen die Konstante $K = \frac{55{\cdot}5k_4}{k_1} \times \frac{a_3}{a_2}$ bestimmte, gerade bei Natriumacetat besonders ungenau ist, ist leicht zu ersehen. Doch ausserdem wird hier die Verseifungsgeschwindigkeit nicht nur von den OH-Ionen, sondern auch von den H-Ionen bedingt. Auch das Wasser liefert hier eine nicht zu vernachlässigende Anzahl OH- und H-Ionen. Die von Shields benutzten Gleichungen werden also in diesem Falle ziemlich problematisch. Jedoch ist darum die Hydrolyse zur Bestimmung der Dissociationskonstante des Wassers nicht unbedingt zu verwerfen; nur die Weise, in welcher Shields aus seinen Beobachtungen der Konstante K berechnete, ist verwerflich — und Wijs hatte vollkommen Recht, am Schluss seiner Arbeit die hydrolytischen Beobachtungen von Shields, speziell bezüglich des Natriumacetats als wertlos zu genauer Bestimmung der Grösse $\sqrt{55{\cdot}5k_4}$ bei Wasser zu bezeichnen — doch können bei der Hydrolyse die Methode der Leitfähigkeit, von Walker benutzt, und die darauf bezüglichen Rechnungen von Arrhenius sehr gut zur Bestimmung von $\sqrt{55{\cdot}5k_4}$ angewendet werden, falls die Konstanten k_1 und k_2 der schwachen Base und der schwachen Säure genau bestimmbar sind.

Wie dem auch sei, der Wert von Wijs, nämlich $1{\cdot}2 \times 10^{-7}$ wird wohl einstweilig als der wahrscheinlichere anzusehen sein, und es wird künftigen, noch genaueren Versuchen vorbehalten sein, den genauen Wert endgültig festzusetzen.

Nachtrag.

1. In einer früheren Mitteilung (diese Zeitschr. **12**, 742) habe ich auf Seite 747 die Zahl $6{\cdot}68 \times 10^{-10}$, welche Shields (diese Zeitschr. **12**, 184) für k bei essigsaurem Natrium fand, zu $10{\cdot}6 \times 10^{-10}$ verbessert, mich auf die auf genannter Seite von ihm gegebene Formel

$$6{\cdot}23 \times 48{\cdot}49 \times 9{\cdot}316 \times k = \frac{x_1^2 - x_0^2}{t_1 - t_0}$$

stützend. Herr Shields, und einige Tage vorher auch Herr Arrhenius, machten mich jedoch darauf aufmerksam, dass in jener Formel ein von mir nicht bemerkter Druckfehler vorlag; es sollte nämlich heissen: $2 \times 6{\cdot}23 \times$ etc. Meine Verbesserung wird dadurch hinfällig, und es bleibt der Shieldssche Wert vollkommen richtig. Auch der Wert, welchen Arrhenius daraus für $\sqrt{55{\cdot}5\,k_4}$ bei Wasser berechnete, nämlich $1{\cdot}125 \times 10^{-7}$, welcher sich so auffallend dem von Wijs gefundenen Werte $1{\cdot}2 \times 10^{-7}$ näherte, soll somit unangefochten bleiben.

2. Herr Wijs hat die vollkommen richtige Bemerkung gemacht, dass in obiger Abhandlung m von mir als konstant vorausgesetzt ist, während doch die Anzahl der das Wasser verunreinigenden H-Ionen nach und nach abnehmen wird. Wird doch der Dissociationsgrad des im Wasser gelösten H_2/CO_3 durch die Bildung des $H|Ac$ fortwährend stärker deprimiert. Leider lässt sich aber diese Deprimation, der völligen Unkenntnis der Dissociationskonstante des H_2CO_3 wegen, nicht in Rechnung ziehen. Ich habe darum m als konstant angenommen, wodurch die von mir erhaltenen Zahlen, besonders im Anfangsstadium der Reaktion, nicht ganz genau sind. Doch ist eine grössere Genauigkeit nicht zu erzielen.

Middelburg, Dezember und April 1893.

Referate.

74. Beiträge zur Kenntnis der Linienspektren von J. R. Rydberg (Wied. Ann. **50**, 625—638. 1893). Eine Anzahl kleinerer, zumeist auf die kritische Betrachtungen der Arbeiten von Kayser und Runge gerichteter Bemerkungen, die kaum einen abgekürzten Auszug zulassen. *W. O.*

---

75. Über das Potential der Metalle bei sehr kurz dauernder Berührung mit Elektrolyten von H. Luggin (Wien. Akad. Ber. **102**, IIa, Okt. 1893). Ein Fallapparat war so eingerichtet, dass das zu prüfende, mit dem Elektrometer verbundene Metallstück mit dem Elektrolyt in Berührung kam, und unmittelbar darauf vom Elektrometer abgetrennt wurde. Die Berührungsdauer lag zwischen den Grenzen 0·00014 und 0·000065 Sek. Im allgemeinen wurde annähernd dasselbe Potential gefunden, wie bei länger dauernder Berührung, grössere Abweichungen waren bei Aluminium, Eisen und Platin vorhanden.

Der Verf. findet diese Ergebnisse im Widerspruch mit der Theorie von Helmholtz. Den naheliegenden Einwand, dass bereits in der Luft sich die gegewöhnliche Doppelschicht (etwa vermöge eines oberflächlich verdichteten Wasserhäutchens) ausgebildet habe, macht er sich freilich, sucht ihn aber durch Versuche mit Quecksilber zu entkräften. Da aber bei diesen Versuchen die Oberfläche des Quecksilbers gedehnt wurde, so beweisen sie nichts. Der Verf. hat die Wirkung der Dehnung bemerkt und giebt an, dass die einzelnen Messungen sehr stark voneinander abweichen, trotzdem setzt er in diese Versuche ein solches Vertrauen, dass er durch sie jenen Einwand und damit die Helmholtzsche Theorie für derart widerlegt erachtet, dass der Widerspruch „nur durch willkürliche Hypothesen beseitigt werden könnte.“ *W. O.*

---

76. Über die Emission der Gase von F. Paschen (Wied. Ann. **51**, 1—39. 1894). Es wurden die Absorptionserscheinungen von Kohlendioxyd und Wasserdampf bei etwa 100° untersucht; dabei ergab sich, dass die Streifen in derselben Gegend liegen, wie die Emissionsstreifen, sich aber mit der Temperatur verschieben, und zwar bald nach den längeren, bald nach den kürzeren Wellen. Die Absorption ist sehr kräftig, so dass gewöhnliche Zimmerluft sehr wirksam ist. Flüssiges Wasser giebt eine ähnliche aber nicht identische Absorption. Versuche über die Absorption ausserhalb der Banden ergaben bei Kohlendioxyd keinen messbaren Betrag, so dass die Annahme von Wüllner und Zöllner, dass glühende Gase in dicker Schicht kontinuierlich leuchten können, bis zu Schichten von drei Kilometer Dicke sicher nicht zutrifft. Für die leuchtenden Gaslinien wird der aus dem Kirchhoffschen Gesetz folgende Satz ausgesprochen, dass sie nie heller sein können, als ein schwarzer Körper von gleicher Temperatur.

Daran schliesst der Verf. einige Erörterungen über die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes (ib. 40—46), die prinzipiell neues nicht enthalten.

W. O.

77. **Über die künstliche Färbung von Krystallen und amorphen Körpern** von O. Lehmann (Wied. Ann. **51**, 47—76. 1894). Der Verf. beschreibt eine grosse Anzahl weiterer Erscheinungen nach Art der von ihm früher (**4**, 462) geschilderten. Er polemisiert dabei gelegentlich gegen die Annahme „fester Lösungen" nach van't Hoff und giebt an ihrer Stelle eine auf der Betrachtung des „Sättigungspunktes" beruhende Anschauung. Indessen scheint dem Ref. das Vorhandensein eines „Sättigungspunktes" im gewöhnlichen Sinne hier keineswegs erwiesen zu sein, vielmehr spricht alles dafür, dass es sich nicht um Sättigungserscheinungen, sondern um mit der Konzentration wechselnde Gleichgewichte handelt. Ein Versuch, wonach sehr dünne Blättchen von Mekonsäure, die mit violetter Fettfarbe gefärbt waren, durch Petroläther nicht entfärbt wurden, wird als Beweis gegen die Möglichkeit der Diffusion in festen Körpern angeführt. Er wäre aber erst bindend, wenn umgekehrt beobachtet würde, dass Mekonsäure sich nach längerer Berührung mit einer Lösung der Fettfarbe in Petroläther nicht färbt.

W. O.

78. **Die elektrische Leitfähigkeit einiger Lösungen von Salzen, besonders des Calciums, Strontiums und Baryums** von A. C. Mac-Gregory (Wied. Ann. **51**, 126—139. 1894). Die Versuche wurden im Anschluss an die von Kohlrausch ausgeführt und ergaben bei 18°:

$m =$	0·0001	0·0002	0·0006	0·001	0·006	0·01
$^1/_2\,CaSO^4$	107·9	—	102.5	97·7	80·5	72·0
$AgC^2H^3O^2$	79·7	80·1	80·2	79·9	77.7	75·0
$^1/_2\,CaCl^2$	107·9	106·6	105·4	104·2	98·7	96·5
$^1/_2\,Ca(NO^3)^2$	109·4	108·5	106·1	105·0	99·2	96·3
$^1/_2\,Ca(C^2H^3O^2)^2$	72·6	70·9	69·3	68·4	63·7	61·6
$^1/_2\,SrCl^2$	112·5	110·9	108·2	106·9	101·0	98·7
$^1/_2\,Sr(NO^3)^2$	104·4	103·5	101·4	100·5	94·3	92·0
$^1/_2\,Sr(C^2H^3O^2)$	76·9	76·8	76·3	75·7	70·9	68·7
$^1/_2\,Ba(C^2H^3O^2)$	77·1	77·0	75·9	75·0	70·4	68·3
$^1/_2\,K^2C^2O^4$	117·2	114·9	114·6	113·7	108·0	105·5

$m =$	0·05	0·1	0·5	1·0	2·0	3·0	4·0	5·0	6·0
$^1/_2\,CaCl^2$	86·8	82·2	70·0	63·3	54·1	46·3	39·6	33·3	27·1
$^1/_2\,Ca(NO^3)^2$	85·3	79·4	63·4	53·6	40·9	31·5	24·6	18·9	14·1
$^1/_2\,Ca(C^2H^3O^2)$	51·9	46·6	31·9	23·7	14·9	9·04	—	—	—
$^1/_2\,SrCl^2$	88·1	74·9	70·8	63·9	51·4	46·2	—	—	—
$^1/_2\,Sr(NO^3)^2$	80·2	84·6	57·7	47·8	—	26·8	—	—	—
$^1/_2\,Sr(C^2H^3O^2)^2$	58·7	53·3	37·8	29·1	18·28	11·66	—	—	—
$^1/_2\,Ba(C^2H^3O^2)^2$	58·8	53·9	39·5	31·2	21·1	—	—	—	—
$^1/_2\,K^2C^2O^4$	93·9	88·4	75·1	68·8	—	—	—	—	—

Ferner giebt der Verf. an, dass das optische Telephon ganz dieselben Resultate giebt, wie das akustische; ferner, dass man auch in gläsernen Kühlern aus gutem Material sehr gutes Wasser ($1{\cdot}3 \times 10^{10}$) erhalten kann. *W. O.*

79. Vergleichende Untersuchungen über die elektromotorische Kraft des Clarkschen Normalelementes. Vorschriften zur Herstellung von Clarkschen Normalelementen von K. Kahle (Wied. Ann. **51**, 174—211. 1894). Über diese in der Reichsanstalt ausgeführten Arbeiten ist bereits nach anderer Quelle (**12**, 287 u. 688) berichtet worden. *W. O.*

80. Untersuchungen über die Natur der Erscheinung der molekularen Drehung der Polarisationsebene von G. Wyrouboff (A. ch. ph. (7) **1**, 5—90. 1894). Der Verf. beginnt mit einer ausführlichen Polemik gegen die Stereochemie, gegen die Valenzlehre, gegen die Lehre von der Krystallstruktur, gegen die Dissociationstheorie u. s. w. und geht darauf zur Darlegung seiner Anschauungen über, wonach die Krystallpartikeln als solche in Lösung fortbestehen, und er erwartet demnach, dass vollkommen isomorphe Stoffe in Lösungen die gleiche spezifische (nicht molekulare) Drehung zeigen müssen. Nachdem er dargelegt hat, dass die Fehlergrenzen seiner Messungen ziemlich weit ausfallen, geht er zur Mitteilung seiner Versuchsergebnisse über. Die vom Verf. aus diesen gezogenen Schlüsse, die nach ihm zu gunsten seiner Anschauung sprechen, fordern mindestens ebenso viel Kritik heraus, als er selbst an den anderen Anschauungen geübt hat, doch würde die Darlegung der Einwände einen weit grösseren Raum erfordern, als für sie beansprucht werden kann. Ohnedies zeigte die vor kurzem veröffentlichte Arbeit von Hädrich (**12**, 476) den Weg, auf welchem in diesem Gebiete Ergebnisse allgemeinerer Art gewonnen werden können. *W. O.*

81. Eine physikalische Werkstätte von G. Quincke (Zeitschr. f. d. phys. und chem. Unterricht **7**, 57—72. 1893). Der Verf., bekanntlich ein Virtuose in der Herstellung physikalischer Apparate aus Kork, Siegellack und Glas, beschreibt eine Anzahl ungemein einfach und mit den geringsten Mitteln anzustellender Versuche aus dem Gebiete der Optik, und zwar ein Goniometer und Spektrometer, sowie Axenwinkelapparat, deren Hauptbestandteil eine gläserne Kreisteilung ist. Dieselbe Teilung dient zur Messung von Flüssigkeits-Brechungskoëffizienten durch Totalreflexion. Weitere Versuche beziehen sich auf den Regenbogen, die Newtonschen Farbenringe, Messung von Lichtwellenlängen mit Fresnelschen Spiegeln und Beugungsgittern, Polarisationserscheinungen und die Messung der Drehung durch optisch aktive Stoffe. Bei letzteren Versuchen wurden kleine Drehungswinkel dadurch gemessen, dass an dem Okular ein kleiner Hohlspiegel (versilbertes Brillenglas von 2 m Brennweite) befestigt ist, der das Bild einer schmalen Flamme auf eine Skala wirft. *W. O.*

82. Thermische Wirkungen der Kompression von P. Galopin (Thèse der Genfer Universität, Genf 1893, 36 S.). Mittels der grossen Hilfsmittel, welche das Laboratorium von Raoul Pictet enthält, hat der Verf. die Temperaturänderungen gemessen, welche eine plötzliche Drucksteigerung auf 500 Atm. in Wasser, Alkohol, Quecksilber und Chloroform hervorbringt. Der Verfasser giebt die bekannte thermodynamische Theorie der Erscheinung, eine Geschichte der entsprechenden Versuche, eine Schilderung der benutzten Apparate und endlich Tabellen der Beobachtungen. Eine Diskussion der letzteren wird bis zur Erlangung der übrigen für die Berechnung erforderlichen Zahlen verschoben. *W. O.*

83. Über die Beurteilung der Glasgefässe zu chemischem Gebrauche II. von F. Förster (Zeitschr. f. Instrum. 1893, 457—465). Sehr verdünntes Alkali (0·001-normal) wirkt auf Glas wie Wasser; die Wirkung steigert sich bis zum Doppelnormal-Gehalt, darüber hinaus nicht mehr, und nimmt für sehr konzentrierte Lösungen wieder ab. Natron wirkt stärker als Kali, dann kommt Ammoniak, zuletzt Baryt, wie auch Weber und Sauer gefunden hatten. Säurelösungen wirken viel schwächer als Wasser, und zwar fast unabhängig von der Konzentration.

W. O.

---

84. Über das Abbe-Fizeausche Dilatometer von C. Pulfrich (Zeitschr. f. Instrumentenk. 1893, Heft 10 u. ff., 51 S.). Das von Fizeau angegebene Verfahren mittels der Verschiebung von Interferenzstreifen ist von Abbe in vielen Stücken vervollkommnet worden. Der Verf. giebt eine genaue Beschreibung des von Zeiss in Jena gebauten Apparates und erörtert die in Betracht kommenden Rechnungen in eingehendster Weise. Einen Auszug zu geben, ist leider nicht möglich.

W. O.

---

85. Die Interferenzmethoden in der Metrologie und die Aufstellung einer Wellenlänge als absolute Einheit von A. Michelson (Journ. de phys. (3) **3**, 5—22. 1894). Der Verf. beschreibt ein Interferenz-Refraktometer, diskutiert die Beschaffenheit des erforderlichen homogenen Lichtes und entwickelt, wie durch Benutzung von Platten, deren Dicken wie die Potenzen von zwei zunehmen, und durch direkte Zählung der Interferenzstreifen an der dünnsten Platte man bis zu beliebigen Längen kommen kann. Als dünnste Platte wurde eine von 0·39 mm benutzt, welche 1212 Wellenlängen plus einem Bruch von rotem Kadmiumlicht gab. Vorläufige Versuche im Auftrage des internationalen Amtes der Masse und Gewichte ergaben 1 m gleich 1553163·6 und 1553164·4 Wellenlängen des roten Kadmiumlichtes in Luft von 15° C. und 76 cm Druck. *W. O.*

---

86. Materialien zur Erforschung der wässerigen Lösungen nach dem spezifischen Gewicht von V. Trubaba (Arbeiten der physiko-chemischen Abteilung der Naturforscherges. zu Charkow, **21**, Heft 5, 315 S., 1893, russisch). Der Verf. hat für die wässerigen Lösungen von Chloralhydrat, Ameisensäure, Essigsäure, *n*-Propylalkohol, *i*-Propylalkohol Dichtebestimmungen in grosser Zahl ausgeführt und berechnet. In der Erörterung seiner Ergebnisse wandelt er ganz und gar auf den Wegen Mendelejews, d. h. er sieht die Prozent-Dichtekurven als bestehend aus Kurven zweiten Grades an und sucht die Grenzstellen dieser Parabeln auf, um aus ihnen „Hydrate" in der Lösung abzuleiten.

Dem Anfänger und getreuen Schüler seines Lehrers kann man den Irrtum dieses Weges nicht zur Last legen. Die Ergebnisse entsprechen der Methode; für die 7 gefundenen Hydrate des Chloralhydrates wurden beispielsweise die Atomverhältnisse 4 : 11, 8 : 33, 2 : 11, 5 : 33, 4 : 33, 1 : 11, 1 : 22 abgeleitet. *W. O.*

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

UND

J. H. VAN'T HOFF
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM

XIII. BAND. 4. HEFT.

MIT 9 FIGUREN IM TEXT, NEBST TITEL UND INHALT ZUM XIII. BANDE.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1894.

Ausgegeben am 24. April 1894.